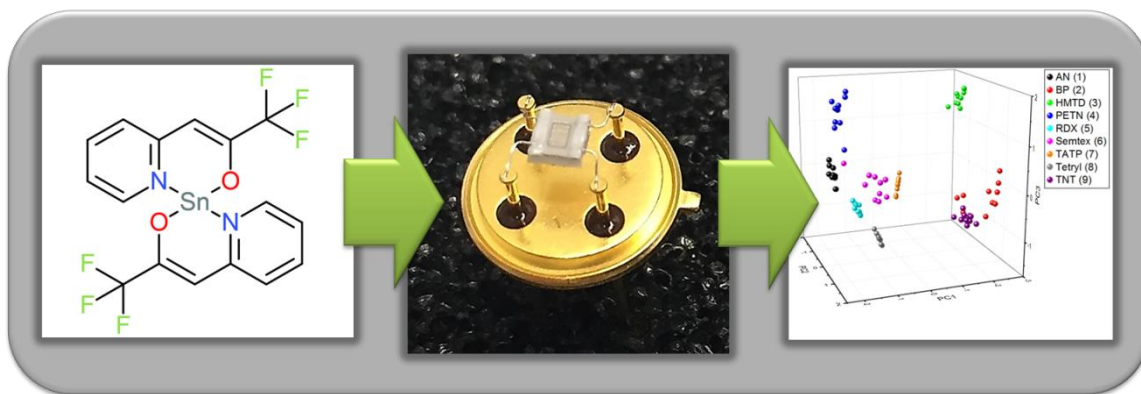


Kleine Helfer für große Herausforderungen: Entwicklung, Bewertung und Anwendung von Halbleitergassensensoren zur Detektion von energetischen Materialien



Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität zu Köln

vorgelegt von

Kostyantyn Konstantynovski

aus

Kiew, Ukraine



Köln, 2018

Berichtersteller:
(Gutachter)

Prof. Dr. Sanjay Mathur

Prof. Dr. Gerhard Holl

Tag der mündlichen Prüfung: 18.12.2017

Diana, Oana
und
meiner Familie

Danksagung

Hiermit möchte ich mich bei allen bedanken, die mich im Laufe dieser Phase meines Lebens unterstützt haben.

Besonderer Dank geht an zwei Professoren, ohne die die vorliegende Arbeit nicht existieren würde: Prof. Dr. Sanjay Mathur und Prof. Dr. Gerhard Holl.

Sehr geehrter Herr Mathur, ich danke Ihnen herzlich für die Möglichkeit auf diesem hochinteressanten Gebiet zu promovieren. Ich weiß es zu schätzen, wie Sie trotz unglaublicher Auslastung immer wieder Zeit gefunden haben, mich mit Rat und Tat zu unterstützen! Ich werde stolz sein, Sie Doktorvater nennen zu dürfen!

Lieber Gerd, auch bei Dir bedanke ich mich vom ganzen Herzen für Deine Zeit, Geduld und deinen so ansteckenden Optimismus! Ich bin unbeschreiblich froh, Dich kennengelernt zu haben und mit Dir zusammen nicht nur arbeiten, sondern auch plaudern oder laufen gehen zu dürfen. Rein formell darf ich Dich nicht Doktorvater nennen. Deswegen: ich bin stolz darauf, einen Lehrer wie Dich gehabt zu haben!

Vielen Dank auch an Gerald Njio für seine Mitwirkung bei allen Fragestellungen, die mit Elektronik zusammenhingen. Ein großer Dank geht außerdem an Christof Hammer für die Unterstützung bei programmiertechnischen Angelegenheiten. Ich bedanke mich auch bei Dr. Ashish Lepcha, der in der Schlussphase meiner Promotion mich bei allen möglichen Fragen unterstützt hat.

Grundsätzlich bedanke ich mich bei allen Angehörigen des Arbeitskreises von Prof. Dr. Sanjay Mathur sowie bei allen Mitarbeitern des von Prof. Dr. Gerhard Holl geleiteten Instituts für Detektionstechnologien. Unzählige Diskussionen und Meinungsaustausche haben erheblich zum Entstehen dieser Arbeit beigetragen.

Last but not least, bedanke ich mich bei meiner Familie! Meine Eltern, meine Schwiegereltern und besonders meine Ehefrau Diana und unsere damals noch ungeborene Tochter Oana haben mich stets motiviert und mir Kraft gegeben, trotz aller Umstände die Promotion abzuschließen. Ich kann nicht in Worte fassen, wie wichtig mir eure Unterstützung war! Ich liebe euch!

Kurzfassung

Im Rahmen der vorliegenden wissenschaftlichen Arbeit wurde das Potenzial der einfachen Halbleitergassensoren zum Einsatz in komplexen Fragestellungen erforscht. Ein im wahrsten Sinne des Wortes brandaktuelles Thema, das hier in den Fokus geraten ist, ist die Detektion explosionsfähiger Substanzen. 42547 – so hoch war die Anzahl der Terroranschläge im Zeitraum 2000 bis 2016, die unter Einsatz von energetischen Materialien begangen wurden. Bei mehr als der Hälfte waren Menschenopfer zu beklagen. Terrorismus ist eine Gefahr und neue explosionsfähige Stoffmischungen, deren Analysedaten in keiner Datenbank eines Detektors enthalten sind, bilden zurzeit ein enormes Bedrohungspotential - solche Gefahrstoffe sind mit etablierten bibliothekgestützten Verfahren schwer nachweisbar.

In dieser Arbeit wurde ein bibliothekfrei arbeitender Detektor entwickelt, der schnell und verlässlich die Explosionsfähigkeit unbekannter Substanzen anhand der Auswertung ihrer Reaktionsverläufe bewerten konnte. Es wurde gezeigt, dass der Einsatz von Halbleitergassensoren in Kombination mit Photodioden und einem Drucksensor unter Voraussetzung der durchdachten Reaktionsführung und Anwendung von auf die Aufgabenstellung zugeschnittenen Auswertalgorithmen zielführend ist und eine extrem hohe Detektionsrate von 99,8% ermöglicht.

Des Weiteren wurde ein einfacher Herstellungsweg für Halbleitergassensoren ausgehend von der vorhandenen Precursorbibliothek gefunden, der in Zukunft gezielte Manipulation der sensorischen Eigenschaften der Halbleitergassensoren durch Variieren des eingesetzten Precursors sowie der Sensorherstellungsparameter erlaubt. Die auf diesem Weg gefertigten Sensoren wurden in den entwickelten Detektor integriert und zeigten großes Potential neben bibliothekfreier Einschätzung der Explosionsfähigkeit einer unbekannten Substanz auch Aussagen über deren Identität treffen zu können.

Summary

In this work the potential of simple semiconductor gas sensors to solve complex problems was investigated with the detection of explosive materials serving as an example. 42547 terrorist attacks involving application of explosives were committed from 2000 to 2016. Almost half of them claimed victims. Terrorism by means of explosive materials is a serious threat which our society faces nowadays. Especially new, previously not encountered homemade explosive mixtures raise serious security problems – they are not included in any databases and thus cannot be reliably detected with established library based methods.

A novel setup allowing discrimination between explosive and benign materials was developed in course of this work. This setup works library free and relies on the evaluation of the reaction process rather than chemical structure of the analyte. The evaluation of data produced by semiconductor gas sensors in combination with photodiodes and a gas sensor by means of a specially designed algorithm resulted in an extraordinary detection rate of 99,8%.

Furthermore, a simple method for conversion of metal organic precursors to sensitive layers of metal oxides was found. It potentially allows specific manipulation of sensory properties by exchanging and/or mixing precursors and by varying sensor manufacturing parameters. Some of the prepared sensors were integrated into the developed setup and allowed not only the evaluation of explosion hazard but also the identification of investigated analytes.

Inhaltsverzeichnis

1. Motivation und Zielsetzung	1
2. Theorie und Stand der Technik	4
2.1 Sensoren – Definition, Klassifizierung und Anwendung	4
2.1.1 Halbleitermaterialien.....	6
2.1.1.1 Elektrische Leiter – Isolatoren – elektrische Halbleiter	6
2.1.1.2 Das Bändermodell	8
2.1.1.3 Dotierung: n- und p-Halbleiter.....	10
2.1.1.4 p-n Übergang.....	12
2.1.2 Piezoresistive Drucksensoren	13
2.1.3 Photodioden	14
2.1.4 MOX Gassensoren	14
2.2 Explosionsfähige Stoffe und gängige Detektionsverfahren	16
2.2.1 Explosionsfähige Stoffe	16
2.2.2 Gängige Detektionsverfahren.....	18
2.2.2.1 Bulkdetektion	18
2.2.2.2 Spurendetektion	20
2.2.2.3 Einsatz von Lebewesen zur Detektion explosionsfähiger Stoffe.....	21
2.2.2.4 Einsatz der MOX Gassensoren zur Detektion der explosionsfähigen Stoffe	23
2.3 Hauptkomponentenanalyse und Grenzoptimierungskurve - statistische Methoden in der Anwendung auf dem Gebiet der Detektion	24
2.3.1 Hauptkomponentenanalyse.....	24
2.3.2 Grenzoptimierungskurve	27
2.4 Relevante analytische Techniken	33
2.4.1 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)	33
2.4.2 Raman Spektroskopie	33
2.4.3 Röntgendiffraktometrie (XRD)	34
2.4.4 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)	35
2.4.5 Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)	35
2.4.6 Rasterelektronenmikroskopie (REM).....	35
3. Experimentelles	37
3.1 Herstellung der MOX Gassensoren	37
3.1.1 Beschichten der Sensorsubstrate.....	38

3.1.2 Kalzinieren der sensorischen Schichten.....	39
3.1.3 Vorversuche zur Herstellung von MOX Gassensoren	40
3.1.4 Kleinserienanfertigung der MOX Gassensoren	42
3.1.5 Elektrogesponnener MOX Gassensor.....	43
3.2 Einsatz moderner analytischer Methoden zur Untersuchung des Gassensor Herstellungsprozesses.....	44
3.2.1 Untersuchungen mittels flash DSC.....	44
3.2.2 Untersuchungen mittels Raman Spektroskopie	49
3.3 Charakterisieren der hergestellten MOX Gassensoren.....	51
3.3.1 Untersuchungen an der Gasmischanlage	51
3.3.1.1 Temperaturreihe	52
3.3.1.2 Konzentrationsreihen.....	54
3.3.2 Untersuchungen mittels Röntgen Spektroskopie	56
3.3.3 Untersuchungen mittels XPS	56
3.3.4 Untersuchungen mittels 2D und 3D Mikroskopie.....	56
3.3.5 Untersuchungen mittels REM/EDX	56
3.4 Einsatz der MOX Gassensoren zur Detektion von explosionsfähigen Stoffen .	56
3.4.1 Prototyp zur Detektion von explosionsfähigen Stoffen - Version 1	57
3.4.1.1 Mechanischer Aufbau	57
3.4.1.2 Verwendete Sensoren	58
3.4.1.3 Eingesetzter Heizer	58
3.4.1.4 Probenvorbereitung	59
3.4.1.5 Ablauf der Versuchsreihen	59
3.4.2 Prototyp zur Detektion von explosionsfähigen Stoffen - Version 2.....	61
3.4.2.1 Mechanischer Aufbau	61
3.4.2.2 Verwendete Sensoren	62
3.4.2.3 Konstruierter Heizer.....	62
3.4.2.4 Probenvorbereitung	63
3.4.2.5 Ablauf der Versuchsreihen	63
3.4.3 Simulation realer Einsatzszenarien	65
3.4.4 Prototyp zur Detektion von explosionsfähigen Stoffen - Version 3.....	66
3.4.4.1 Mechanischer Aufbau	66
3.4.4.2 Ablauf der Versuchsreihen	67
3.4.4.3 Untersuchung des Einflusses der Betriebstemperatur auf sensorische Eigenschaften der verwendeten MOX Gassensoren.....	69

3.4.5 Untersuchte Substanzen	69
3.5 Statistische Methoden.....	71
4. Ergebnisse und Diskussion	73
4.1 Herstellung der MOX Gassensoren	73
4.2 Bewertung des Einsatzes moderner analytischer Methoden zur Untersuchung des Gassensor Herstellungsprozesses.....	74
4.2.1 Charakterisieren mittels flash DSC.....	74
4.2.2 Charakterisieren mittels Raman Spektroskopie	84
4.3 Charakterisieren der hergestellten MOX Gassensoren.....	90
4.3.1 Charakterisieren mittels Gasmischanlage	90
4.3.1.1 Einfluss der Betriebstemperatur auf das Verhalten der Sensoren	92
4.3.1.1.1 Verhalten der Sensoren gegenüber CO.....	95
4.3.1.1.2 Verhalten der Sensoren gegenüber NO ₂	100
4.3.1.2 Einfluss der Analytenkonzentration auf das Verhalten der Sensoren .	104
4.3.1.2.1 Sensitivität.....	104
4.3.1.2.2 Antwortgeschwindigkeit.....	109
4.3.1.2.3 Regenerationsgeschwindigkeit	113
4.3.1.3 Auswertung der Tauglichkeit der hergestellten Sensoren zum Einsatz auf dem Gebiet der Explosivstoffdetektion	117
4.3.2 Charakterisieren mittels Röntgen Spektroskopie	119
4.3.3 Charakterisieren mittels XPS	120
4.3.4 Charakterisieren mittels 2D- und 3D-Mikroskopie	125
4.3.5 Charakterisieren mittels REM und EDX	127
4.4 Auswertung der an der ersten Version des Prototypen zur Detektion von Explosivstoffen durchgeführten Versuche.....	131
4.4.1 Auswertung der physikalischen Sensoren.....	131
4.4.2 Auswertung der MOX Gassensoren.....	136
4.4.3 Hauptkomponentenanalyse zum Beurteilen der weiterführenden Unterscheidungsmöglichkeiten	139
4.4.4 Detektionsraten	141
4.5 Auswertung der an der zweiten Version des Prototyps zur Detektion von Explosivstoffen durchgeführten Versuche.....	142
4.5.1 Auswertung der physikalischen Sensoren.....	143
4.5.2 Auswertung der MOX Gassensoren.....	147
4.5.3 Detektionsraten	150

4.5.4 Simulation realer Einsatzszenarien	151
4.5.5 Hauptkomponentenanalyse zum Beurteilen der weiterführenden Unterscheidungsmöglichkeiten	152
4.6 Auswertung der an der dritten Version des Prototyps zur Detektion von Explosivstoffen durchgeführten Versuche. Bewertung der hergestellten MOX Gassensoren in Hinblick auf ihre Tauglichkeit zur Klassifizierung von Explosivstoffen.....	155
4.6.1 Hauptkomponentenanalyse zum Beurteilen der Eignung der entwickelten MOX Gassensoren für die Differenzierung zwischen Klassen der Explosivstoffe	158
4.6.2 Einfluss der Betriebstemperatur auf sensorische Eigenschaften der verwendeten MOX Gassensoren.	166
5. Zusammenfassung und Ausblick.....	171
6. Literaturverzeichnis.....	173
7. Anhang	181
7.1 Abbildungsverzeichnis	181
7.2 Tabellenverzeichnis	189
7.3 Erklärung.....	192
7.4 Lebenslauf	193

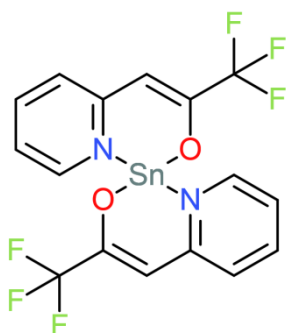
Abkürzungsverzeichnis

Es folgt eine Auflistung solcher verwendeten Abkürzungen, die nicht explizit im Text erklärt wurden.

vgl.	vergleiche
eV	Elektronenvolt
a.u.	arbitrary units
IR	Infrarot Strahlung
UV	Ultraviolett Strahlung
VIS	Strahlung im sichtbaren Bereich
EM-Strahlung	Elektromagnetische Strahlung
E _g	Bandlücke
ANFO	ammonium nitrate fuel oil – Explosivstoff aus Ammoniumnitrat und Mineralöl
ppm	parts per million
ppb	parts per billion
µl	Mikroliter
ml	Milliliter
pm	Pikometer
nm	Nanometer
mm	Millimeter
°C	Grad Celsius
S	Siemens
s	Sekunden
min	Minuten
h	Stunden
Ω	Ohm
kΩ	Kiloohm

V	Volt
mg	Milligram
g	Gram
Hz	Herz
kHz	Kiloherz
Pa	Pascal
μA	Mikroamper
U	Spannung
I	Stromstärke
T	Temperatur
t	Zeit
$\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_2$	$\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2$

$\text{Sn}(\text{Py-TFP})_2$



cts counts

1. Motivation und Zielsetzung

Ein typischer Tag begann noch vor einigen Jahren mit dem Klingeln eines Weckers. Heutzutage sehen die meisten morgendlichen Störenfriede ganz anders aus, als es die früheren Generationen gewohnt sind. Meistens ertönt das penetrante Signal aus dem Inneren eines Mobiltelefons, das neben (wenn nicht im) Bett liegt. Im dritten Jahrtausend ist der Wecker um einiges schlauer geworden. Zahlreiche Applikationen erlauben es, den Schlaf dank im Mobiltelefon eingebauter Sensorik zu beobachten und zu analysieren^[1]. Der Wecker bekommt nicht mehr einen festen Zeitpunkt als Vorgabe, sondern ein Zeitfenster, in dem geweckt werden soll. Wird festgestellt, dass der zu weckende Mensch sich stärker bewegt (Bewegungssensoren im Mobiltelefon), so wird von einer Phase des sogenannten Rapid Eye Movement (REM) Schlafs^[2] ausgegangen. In dieser Phase fällt das Erwachen leichter, als in der Phase des tiefen Schlafs. Liegt die REM-Schlaf Phase innerhalb des vorgegebenen Zeitfensters, so ertönt das akustische Signal. Auf Wunsch kann zusätzlich eine intelligente Lampe eingesetzt werden, die ausgehend von den äußeren Lichtverhältnissen (die durch eingebaute Photodioden ausgewertet werden) das Licht einer zum Erwachen angenehmen Wellenlänge und Intensität sendet^[3]. Im Badezimmer wird die optimale Wassertemperatur mittels eines Thermostats (mit eingebautem Temperatursensor) eingestellt. Später in der Küche bereiten intelligente Kaffeemaschinen bei idealer Temperatur (Temperatursensor) und perfektem Druck (Drucksensor) einen aromatischen Kaffee^[4] und der Rauchmelder stellt sicher, dass das im Halbschlaf auf der Kochplatte vergessene Omelette keinen Brand auslöst^[5].

Verschiedenste Sensoren begleiten den Menschen durch den Alltag. Darunter sind auch Halbleitersensoren (Metalloxid (MOX) Gassensoren). Diese werden oft zur Detektion von gefährlichen Gaslecks^[6], als Brandmelder^[7] oder zur Untersuchung der Luftgüte in Innenräumen^[8] eingesetzt. MOX Gassensoren werden zurzeit ausgiebig erforscht, da sie relativ günstig in der Herstellung sind, bereits geringe Mengen an Gasen detektieren können und bei einfachen Fragestellungen eine schnelle und verlässliche Antwort erlauben. Dennoch bringen MOX Gassensoren einige Nachteile mit sich wie zum Beispiel die Querempfindlichkeit auf andere Gase, große Fertigungstoleranzen oder hohe Temperatur- und Feuchteempfindlichkeit^[9].

Im Rahmen der vorliegenden wissenschaftlichen Arbeit sollte erforscht werden, ob einfache MOX Gassensoren das Potenzial zum Einsatz in komplexen

Fragestellungen aufweisen. Ein im wahrsten Sinne des Wortes brandaktuelles Thema, das hier in den Fokus gelangt ist, ist die Detektion explosionsfähiger Substanzen.

Im Zeitraum 2000 bis 2016 wurden mehr als 40000 Anschläge unter Verwendung von Explosivstoffen begangen^[10]. Mehr als die Hälfte hat Menschenleben gekostet. Explosionsfähige Substanzen sind in der chemischen Struktur sehr variabel. Viele davon können relativ unkompliziert in Heimlaboren hergestellt werden^[11]. Hierbei werden immer wieder neuartige, noch nicht beschriebene Materialien hergestellt, die folglich mit etablierten bibliothekgestützten Detektionsverfahren schwer nachzuweisen sind, und deshalb zu gewaltigen Schäden führen können.

Es besteht ein großes öffentliches Interesse, ein Verfahren zu entwickeln, mit dem die von einer unbekannten Substanz ausgehende Explosionsgefahr bibliothekfrei, schnell und zuverlässig bewertet werden kann. Die chemische Identität ist hier zunächst eher zweitrangig; das Verhalten des unbekannten Materials nach einer thermischen Beanspruchung ist das, was eine Einschätzung des Gefahrenpotentials erlaubt. Genau ist zu prüfen ob MOX Gassensoren zielführend sind, insbesondere wenn diese mit physikalischen Sensoren kombiniert werden. Denn ein Merkmal haben alle Explosivstoffe gemeinsam: bei einer stimulierten Zersetzung entsteht in kurzer Zeit eine Menge an unterschiedlichen niedermolekularen Gasen. Sollten charakteristische Patterns bestimmbar und mit einfacher Sensorik detektierbar sein, so wäre die Aussage über die Explosionsfähigkeit einer unbekannten Substanz möglich. Hierbei könnte auf den Einsatz kostenintensiver Analytik zunächst verzichtet werden. Das Detektieren der entstehenden Druckwelle und das Auswerten der eventuell austretenden elektromagnetischen Strahlung sind relativ einfach unter Anwendung von Drucksensoren und Photodioden realisierbar. Anders sieht es bei der Untersuchung der entstehenden Gase aus. Es ist nicht klar, welche Gase und in welcher Menge produziert werden. Dies hängt stark von der chemischen Struktur, der Menge der Substanz sowie von der Reaktionsführung ab. Folglich ist es nur bedingt vorhersagbar, welche Gassensoren verwendet werden müssen.

Folgender Ansatz wurde gewählt:

Im Laufe der Zeit ist in der Forschungsgruppe eine umfangreiche Bibliothek an metallorganischen Verbindungen (Precursoren) aufgebaut worden, die zur Herstellung verschiedener Halbleitermaterialien verwendet werden können^[12-24].

Es sollte überprüft werden, ob unter Verwendung der zugängigen metallorganischen Verbindungen MOX Gassensoren hergestellt werden können, die gegenüber den industriell gefertigten Sensoren Vorteile im Hinblick auf den geplanten Einsatz aufweisen. Wäre dies der Fall, so wäre ein gezieltes Screening möglich. Nach Ausformulieren der angestrebten Anwendung werden die Precursor gewählt, die zu passenden Halbleitern führen sollen. Die gewählten Precursor werden bei variierenden Parametern umgesetzt und die so entstandenen Sensoren können auf ihre Tauglichkeit zum Einsatz auf dem gewählten Gebiet getestet werden. Parallel zum Konzipieren des einfachen MOX Sensor Herstellungsweges ausgehend von metallorganischen Precursor sollte ein System entwickelt werden, das unter Einsatz der Kombination von physikalischen und chemischen Sensoren explosionsfähige Stoffe detektieren kann. Das System soll bibliothekfrei arbeiten, gute Erkennungsraten aufweisen und dazu fähig sein, die entwickelten MOX Gassensoren ohne großen Aufwand aufzunehmen, damit diese direkt in der Anwendung getestet werden können. Zusätzlich zum System selbst sollen Detektionsalgorithmen entwickelt werden, die eine zuverlässige Differenzierung zwischen explosionsfähigen und inerten Materialien erlauben. Die Algorithmen sollen auf der Auswertung des Reaktionsverlaufs und der Reaktionsprodukte beruhen, damit die bibliothekfreie Arbeitsweise sichergestellt werden kann.

Zusammenfassend können folgende Ziele der vorliegenden wissenschaftlichen Arbeit formuliert werden:

- Überprüfung der Eignung vorhandener Precursorbibliotheken zur Herstellung der MOX Gassensoren
- Aufbau einer Messapparatur mit MOX Gassensoren zur Charakterisierung der flüchtigen Reaktionsprodukte von energetischen Materialien
- Kalibrierung und Validierung des entwickelten Systems unter Einsatz der hergestellten Sensoren

Wären alle Ziele erreicht, so würde der komplette Weg vom Molekül über Materialsynthese und Bauteilfertigung bis hin zur Anwendung auf einem brandaktuellen Gebiet der Detektion von explosionsfähigen Substanzen abgedeckt. Dieses Konzept kann später auf andere Fragestellungen schnell und unkompliziert ausgeweitet werden.

2. Theorie und Stand der Technik

In diesem Kapitel werden die zum Verständnis benötigten theoretischen Grundlagen vermittelt. Grundprinzipien der Sensorik werden vorgestellt, wobei die Sensortypen, die in vorliegender Arbeit Anwendung gefunden haben, näher betrachtet werden. Ein Einblick in die explosionsfähigen Stoffe sowie die gängigen Detektionsverfahren wird verschafft. Auch der aktuelle Stand der Technik im Hinblick auf Explosivstoffdetektion wird beschrieben. Schließlich werden die zum Auswerten der Daten verwendeten statistischen Methoden diskutiert.

2.1 Sensoren – Definition, Klassifizierung und Anwendung

Als Sensor wird ein technisches Bauteil bezeichnet, das bestimmte physikalische oder chemische Eigenschaften wahrnehmen und erfassen kann. Das Erfassen erfolgt mittels chemischer oder physikalischer Effekte wobei die erfassten Größen in auswertbares Signal umgeformt werden. Es kann zwischen physikalischen und chemischen Sensoren unterschieden werden. Physikalische Sensoren erfassen physikalische Größen wie Druck, Temperatur oder Lichtstärke. Die chemischen Sensoren sprechen auf die chemischen Vorgänge an, wie z. B. die Änderung der Zusammensetzung der Gasphase oder Fortschritt einer Reaktion. Zusammen mit übertragenden Bauteilen (Transducer) wirken Sensoren als Messsysteme, die die unter Einfluss der zu messenden Größe entstehende Veränderung einer physikalischen Größe eines Sensorelements an den Beobachter weiter geben.

Eine weitere Möglichkeit Sensoren in Untergruppen aufzuteilen ist anhand der Erzeugung oder Verwendung elektrischer Energie gewährleistet. Wird keine elektrische Hilfsenergie benötigt, so wird von passiven Sensoren gesprochen. Diese sind oft nur dazu fähig, eine Veränderung der Größe wahrzunehmen, nicht den aktuellen Wert, denn im statischen Zustand wird keine Energie vom Sensor geliefert. Ein Beispiel für einen passiven Sensor wäre SICAPENT[®] mit Indikator^[25]. Durch eine Farbänderung signalisiert das Trockenmittel, dass eine Restfeuchte noch vorhanden ist. Diejenigen Sensoren, die Hilfsenergie von außen benötigen, können auch statische Messgrößen bestimmen, da die zum Eintreten des gewünschten Effekts benötigte Hilfsenergie von dem Momentanwert der zu messenden Größe abhängt. Solche Sensoren werden als passiv bezeichnet.

Des Weiteren können Sensoren nach deren Mess-/Wirkprinzip klassifiziert werden.

Tabelle 1 fasst die wichtigsten Klassen zusammen.

Tabelle 1: Klassifizierung der Sensoren anhand des Funktionsprinzips.

Klasse	Beschreibung	Beispiele
Resistiv	In Abhängigkeit von der Messgröße ändert sich der ohmsche Widerstand des Sensors. Dies führt zum Abfall der Spannung der erfasst werden kann.	Drucksensor Gassensor Pt100
Induktiv	Durch Einwirkung der Messgröße tritt eine Veränderung der Frequenz oder eine Dämpfung eines Schwingkreises/ einer Spule.	Neigungsmesser Kraftsensor
Magnetfeld	Die Änderungen des Magnetfelds in Abhängigkeit von der Messgröße werden festgehalten.	Stromsensor MRT
Kapazitiv	Bedingt durch die Änderung der Messgröße verändert sich die Kapazität eines Kondensators	Drucksensor Abstandsensor
Piezoelektrisch	Beruhren auf dem piezoelektrischen Effekt – dem Auftreten einer elektrischen Spannung an Festkörpern bei elastischer Verformung.	Beschleunigungssensor Drucksensor
Optoelektronisch	Wandeln optische Informationen in elektrische Signale um. Hauptsächlich wird sichtbares Licht, sowie Infrarot- und Ultraviolettstrahlung ausgewertet.	Photodiode Bildsensor
Elektrochemisch	Reagieren auf chemische Art mit dem Analyten und erzeugen dabei ein elektrisches Signal.	Gassensor

Im Folgenden werden die Sensoren, die im Laufe dieser Arbeit verwendet wurden, näher vorgestellt. Die MOX Gassensoren werden vertieft diskutiert, denn diese bilden den Kernpunkt der Arbeit. Da bei allen hier verwendeten Sensoren Halbleitermaterialien zum Einsatz kommen, wird deren Beschreibung aber vorgezogen.

2.1.1 Halbleitermaterialien

Feststoffe, die sich in ihrer Fähigkeit elektrischen Strom zu leiten zwischen elektrischen Leitern ($>10^4$ S/cm) und Isolatoren ($<10^{-8}$ S/cm) befinden, werden Halbleiter genannt^[26]. Ein weiteres Merkmal der Halbleiter ist der negative Temperaturkoeffizient des spezifischen Widerstandes - mit steigender Temperatur nimmt die Leitfähigkeit zu. Dieses Verhalten ist durch die sogenannte Bandlücke zwischen dem Valenz- und dem Leitungsband erklärbar. Im Gegensatz zu Metallen existieren bei Halbleitern primär keine freien Ladungsträger - bei tiefen Temperaturen ist das Valenzband voll- und Leitungsband unbesetzt. Die freien Ladungsträger entstehen erst bei ausreichender thermischer Anregung. Je nach Breite der Bandlücke bedarf dieser Vorgang unterschiedlich großer Energiemengen. Anders ausgedrückt, die Temperatur, bei der ein Halbleiter anfängt Strom zu leiten, variiert mit der Breite der Bandlücke.

Die klassischen kristallinen Halbleiter lassen sich in zwei Gruppen einteilen - Element- und Verbindungshalbleitern. Zu den Elementhalbleitern gehören die Elemente mit 4 Valenzelektronen. Die bekanntesten Vertreter dieser Gruppe sind Silizium und Germanium. Bei den Verbindungshalbleitern handelt es sich überwiegend um chemische Verbindungen, bei denen die Atome durchschnittlich 4 Valenzelektronen besitzen. Dies wäre der Fall für Verbindungen aus Elementen der III. und der V. Hauptgruppe (III-V Halbleiter) oder der II. Neben- und VI. Hauptgruppe (II-VI Halbleiter). Außerdem gibt es noch eine Klasse der organischen Halbleiter, die hauptsächlich aus Kohlenstoff aufgebaut sind. Im Unterschied zu den anorganischen Halbleitern sind die organischen überwiegend amorpher Struktur. Auch viele Metalloxide besitzen Eigenschaften der Halbleiter. Als Beispiele können In_2O_3 , SnO_2 oder ZnO_2 genannt werden.

Im Folgenden werden die Grundlagen vermittelt, die zum Verständnis der Halbleiter und deren Eigenschaften benötigt werden^[27].

2.1.1.1 Elektrische Leiter – Isolatoren – elektrische Halbleiter

Als elektrische Leiter werden Materialien bezeichnet, die die Eigenschaft besitzen, elektrischen Strom zu leiten. Dieser Klasse sind hauptsächlich Metalle aber auch einige Salze zuzuordnen. In Metallen können schon bei geringem Energieaufwand genug Elektronen von Atomrümpfen gelöst werden, damit elektrischer Strom geleitet werden kann (**Abbildung 1**).

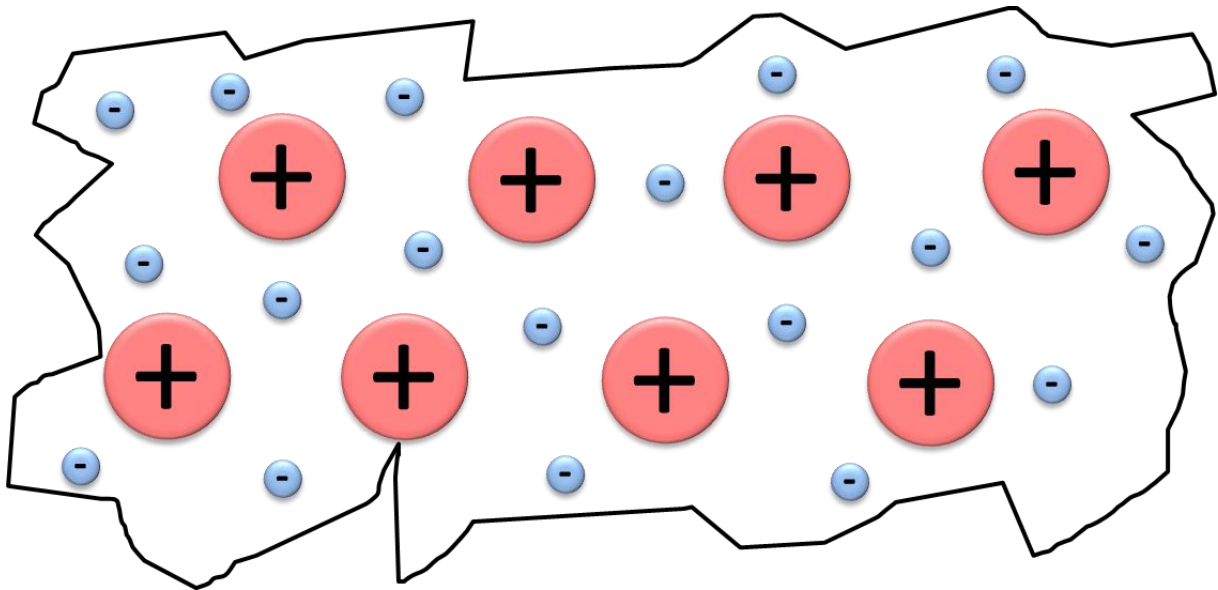


Abbildung 1: Schematische Darstellung eines Metalls im Hinblick auf dessen Leitereigenschaften. In rot sind Atomrümpfe abgebildet, in blau - freie Elektronen (Elektronenwolke).

Wird die Temperatur erhöht, so schwingen die Atomrümpfe stärker und hindern die Elektronen in ihrer Bewegung. Die Leitfähigkeit ist folglich für Leiter umgekehrt proportional zu der Temperaturerhöhung. Für Salze ist der Leitungsmechanismus anders: es gibt hier keine freien Elektronen, sondern Ionen, die beim Schmelzen oder Lösen aus dem Gitter austreten und sich frei bewegen können.

Gibt es im Material weder freie Elektronen noch bewegliche Ionen, so kann kein elektrischer Strom geleitet werden. Es wird in diesem Fall von Nichtleitern oder Isolatoren gesprochen. Einige Salze, die im geschmolzenen oder gelösten Zustand elektrische Leiter sind, leiten dementsprechend im festen Zustand keinen elektrischen Strom.

Als Halbleiter werden Materialien bezeichnet, die unter Einwirkung einer bestimmten Energie elektrischen Strom leiten können. Wird die benötigte Energiemenge nicht zur Verfügung gestellt, so verhalten sie sich aber als Isolatoren. **Abbildung 2** visualisiert die zur elektrischen Leitung führenden Prozesse in Halbleitern. Wird genug Energie bereitgestellt, so kann ein Elektron vom Atomrumpf gelöst werden (links) und als freies Elektron fungieren. Das entstandene Loch kann von einem Elektron, das zum anderen Atom gehört besetzt werden (rechts). Die Elektronen bzw. Löcher „wandern“ durch das Material.

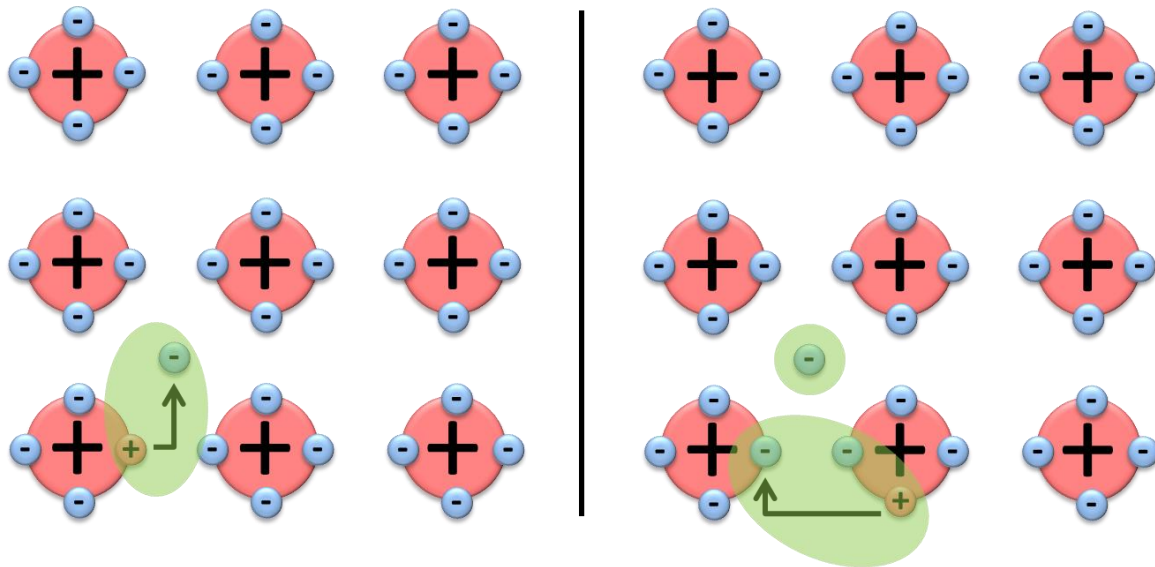


Abbildung 2: Die zur elektrischen Leitung führenden Prozesse in einem Halbleiter. Links: Freiwerden eines Elektrons, rechts: Wandern eines Elektrons des benachbarten Atoms.

Im Gegensatz zu Leitern erhöht sich die Leitfähigkeit der Halbleiter bis zum gewissen Maß proportional zur Temperatur. Bei einer Temperaturerhöhung können mehr Elektronen von den Rumpfen gelöst werden. Es entstehen mehr freie Elektronen, die Leitfähigkeit nimmt zu. Beim Erreichen einer bestimmten Temperaturgrenze überwiegt aber der störende Einfluss der Atomrumpfschwingung und die Leitfähigkeit nimmt wieder ab.

2.1.1.2 Das Bändermodell

Das Bändermodell ermöglicht eine Beschreibung der Leitfähigkeit der Leitern, Halbleitern und Isolatoren^[28]. Es ist ein Energieschema, das sogenannte Valenzband, Leitungsband und Bandlücke beinhaltet und beschreibt. **Abbildung 3** visualisiert das Bändermodell. Wird ein einzelnes Atom betrachtet, so kommt das Bohr'sche Atommodell zum Tragen – es gibt scharf voneinander getrennte Energieniveaus, die von Elektronen besetzt werden können (**Abbildung 3**, oben). Wechselwirken aber 2, 3 oder 10^n Atome miteinander, so werden die diskreten Energieniveaus aufgefächert. Bei großen Atommengen sind schließlich die einzelnen Energieniveaus in bestimmten Energiebereichen nicht mehr unterscheidbar und bilden sogenannte Energiebänder. Die Valenzelektronen im höchsten Energieniveau wechselwirken stark mit denen der Nachbaratome und können leicht von Atomrümpfen gelöst werden, sodass die Energiebänder zum kontinuierlichen Valenzband verschmelzen (**Abbildung 3**, unten).

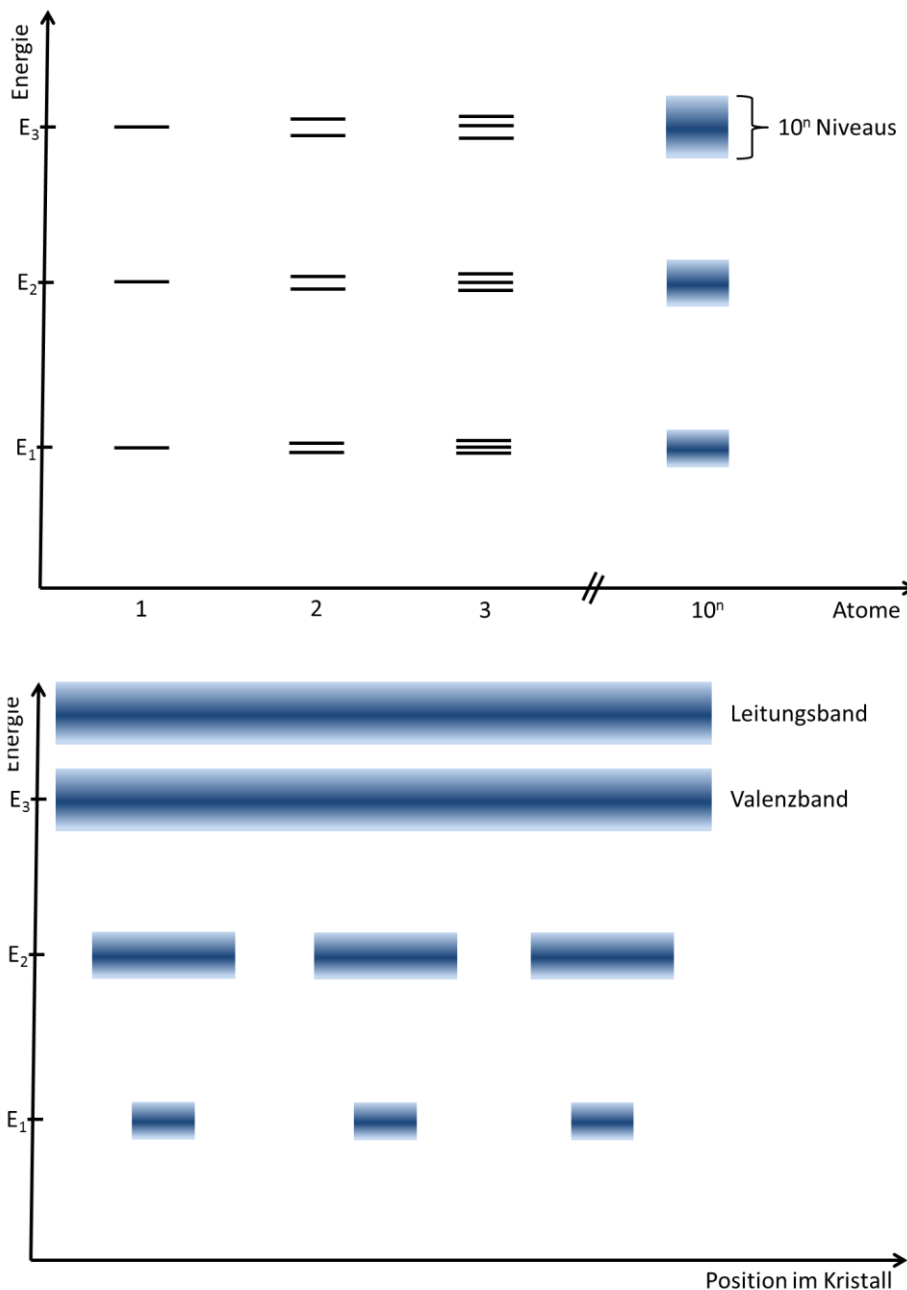


Abbildung 3: Bändermodell. Oben: die Verteilung der Energieniveaus bei verschiedener Anzahl wechselwirkender Atome; unten: die Entstehung des Valenzbands.

Das energetisch höher liegende Leitungsband ist im Grundzustand nicht besetzt. Die Breite der Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband ist materialspezifisch und beeinflusst unter anderem die Leitfähigkeit des Materials (**Abbildung 4**). Bei Isolatoren ist die Bandlücke so groß, dass sie auch mit großem Energieaufwand nicht überwunden werden kann (typische Bandlücken von über 4 eV). Das Valenzband bleibt voll besetzt, die Elektronen ortsgebunden und es fließt kein elektrischer Strom. Für Leiter ist das Valenzband entweder nicht voll mit Elektronen besetzt oder es existiert keine Bandlücke – Valenz- und Leitungsband überlappen sich und

Elektronen sind frei beweglich. Bei Halbleitern existiert zwar eine Bandlücke (typischer Weise von 1-4 eV), sie kann aber mit mäßigem Energieaufwand überbrückt werden. Die Elektronen werden in das Leitungsband angehoben und ermöglichen den Stromfluss. Wird die Energiezufuhr unterbrochen, so fallen die angeregten Elektronen in den Grundzustand und der Strom kann nicht mehr geleitet werden.

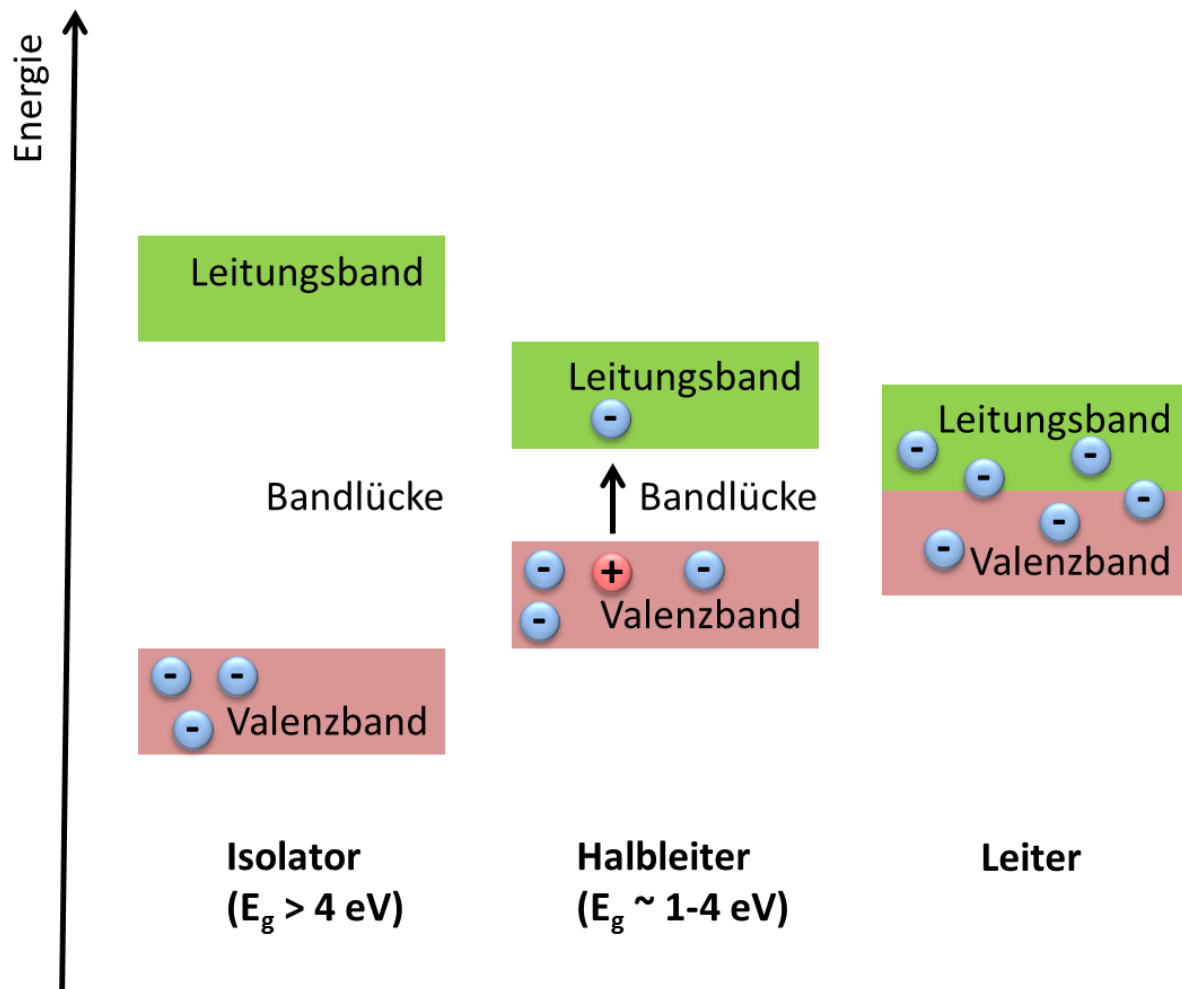


Abbildung 4: Bändermodell für Isolatoren, Halbleiter und Leiter.

Je breiter die Bandlücke, umso mehr Energie wird zum Aktivieren der Elektronen benötigt. Da die Energie am einfachsten durch Erhitzen zur Verfügung gestellt werden kann, leiten die Halbleiter ab einer bestimmten materialspezifischen Temperatur.

2.1.1.3 Dotierung: n- und p-Halbleiter

Um die Leitfähigkeit eines Halbleiters zu manipulieren können Fremdatome in die Kristallgitter eingebracht werden. Diese stellen entweder weitere Elektronen zu Verfügung (**Abbildung 5**, links) oder besitzen Löcher, die zum Erfüllen der

Oktetregel von Elektronen der „Hauptatomsorte“ besetzt werden können (**Abbildung 5**, rechts). Diese zwei Optionen werden unterschieden. Im ersten Fall spricht man von n-Dotierung und im zweiten – von p-Dotierung^[29].

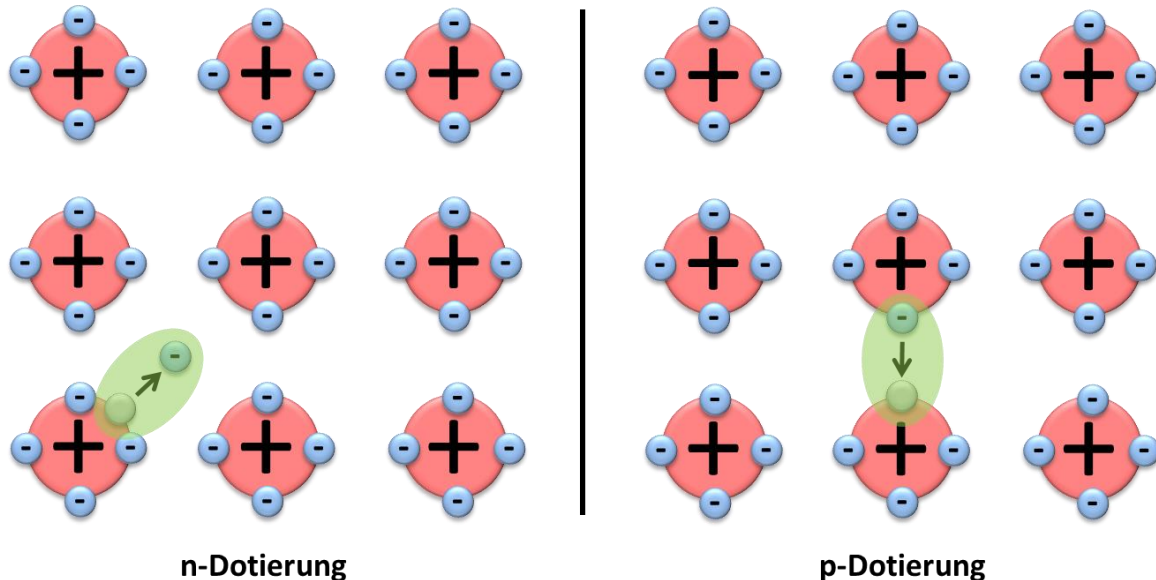


Abbildung 5: Der Einfluss unterschiedlicher Dotierungen auf die Leitfähigkeit des Halbleiters. Links: n-dotierter Halbleiter, rechts: p-dotierter Halbleiter.

n-Dotierte Halbleiter stellen mehr freie Elektronen für das Leiten des elektrischen Stroms zur Verfügung. Bei p-dotierten Halbleitern wandern scheinbar die Löcher in die dem Elektronenfluss entgegengesetzte Richtung.

Das Bändermodell für dotierte Halbleiter ist in **Abbildung 6** dargestellt. Bei n-dotierten Halbleitern entsteht durch das Einbringen eines Fremdatoms ein an das Leitungsband nahe Donatorniveau. Der Übergang aus diesem in das Leitungsband ist durch die kleine Bandlücke begünstigt. Bei p-dotierten Halbleitern hingegen entsteht ein dem Valenzband nahes Akzeptorniveau, das wiederum dank der kleinen Bandlücke unkompliziert durch Valenzelektronen besetzt werden kann, wodurch freie Löcher entstehen.

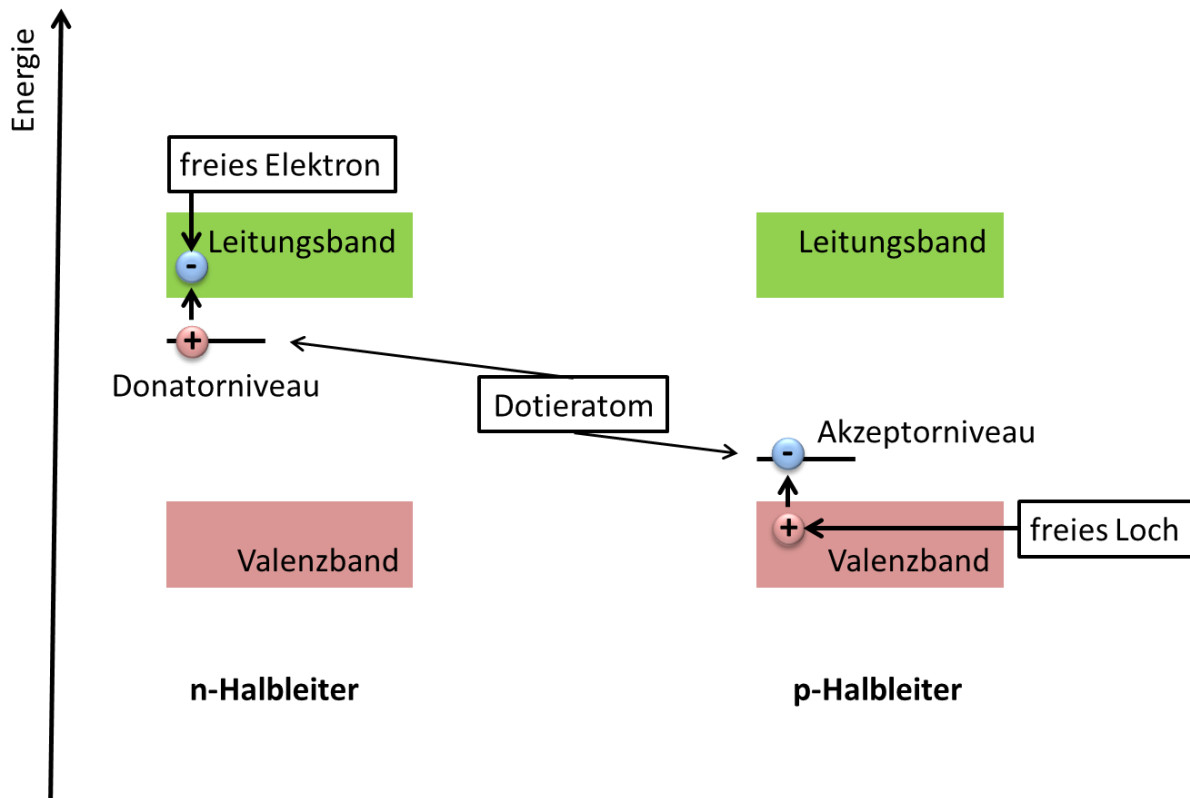


Abbildung 6: Bändermodell für n- und p-dotierte Halbleiter.

Ein typisches Beispiel eines Halbleitermaterials, das durch das Einbringen von Fremdatomen im Hinblick auf die Leitfähigkeit manipuliert werden kann ist ein Siliziumkristall. Wird es mit Phosphoratomen dotiert, so entsteht ein n-dotierter Halbleiter – Phosphor bringt ein zusätzliches fünftes Elektron mit, das keine Verwendung zum Aufbau der Kristallstruktur hat und folglich als freies Elektron fungieren kann. Wird anstelle von Phosphor Bor eingesetzt, so entsteht ein p-dotiertes Siliziumkristall wo das dem Bohr fehlende Elektron von Siliziumatom zu Verfügung gestellt werden muss.

2.1.1.4 p-n Übergang

Besteht ein Kristall aus n- und p-dotierten Teilkristallen, so spricht man von einem p-n-Übergang. Dabei darf das Kristallgitter im p-n-Übergang nicht unterbrochen sein – es reicht nicht, zwei einzelne Kristalle mechanisch aneinander zu pressen. Die freien Elektronen im n-dotierten Kristall und die Löcher im p-dotierten können rekombinieren. Dabei entsteht eine sogenannte Verarmungszone am p-n-Übergang – eine Zone, die aufgrund der abgewanderten freien Ladungsträger eine negative (p-Kristall) bzw. eine positive (n-Kristall) Ladung trägt. Je mehr Ladungsträger rekombinieren umso größer ist die Verarmungszone und umso größer ist die Spannungsdifferenz von n- zu p-Kristall. Beim Erreichen einer bestimmten Spannung

können die freien Ladungsträger die Verarmungszone nicht mehr überwinden und es tritt ein Gleichgewichtszustand ein. Wird an solchem Kristall Spannung angelegt, so wird der Strom entweder geleitet oder gesperrt, je nachdem in welche Richtung die externe Spannung angelegt wurde. Ein elektrisches Bauteil, das nach diesem Prinzip aufgebaut ist, wird eine Diode genannt. Wird eine negative Spannung am n-Kristall angelegt und positive Spannung am p-Kristall, so werden gleichartige Ladungsträger nachgeliefert, die Verarmungszone kann überwunden werden (vorausgesetzt, die angelegte Spannung ist größer, als die in der Verarmungszone entstandene) und es fließt Strom (Durchflussrichtung). Wenn die negative Spannung stattdessen am p-Kristall angelegt wird, so rekombinieren die Ladungsträger bereits im Kristall anstatt an den p-n-Übergang transferiert zu werden und es fließt kein Strom (Sperrrichtung).

2.1.2 Piezoresistive Drucksensoren

Die auf Basis des piezoresistiven Effekts arbeitenden Drucksensoren werden zum Vermessen des Mechanischen Drucks oder Druckunterschieds in Flüssigkeiten und Gasen eingesetzt. Der piezoresistive Effekt beschreibt die Änderung des elektrischen Widerstands eines Materials durch eine elastische Verformung. Die Information zur resultierenden elektrischen Spannung kann über einen Transducer an einen Beobachter vermittelt werden. Die piezoresistiven Drucksensoren nutzen diesen Effekt, indem die durch den Druck hervorgerufene Verformung einer Membran (in den meisten Fällen handelt es sich um eine Siliziummembran) ausgewertet wird. In die Membran werden 4 Dehnungsmessstreifen eindifundiert: 2 erfassen die Dehnungen in radialer und 2 – in tangentialer Richtung. Dabei ändern sich deren elektrische Widerstände linear mit der Dehnung. Die Widerstände sind als Wheatstone'sche Brücke angeordnet, die auf Widerstandsänderung mit der Änderung der elektrischen Spannung reagiert. Temperatureinflüsse sind auf alle Dehnungsmessstreifen hierbei gleich groß und heben sich gegenseitig auf. Bei einem definierten Bezugsdruck (oft Normaldruck) ist die Brücke abgeglichen und die Spannung ist gleich Null. Bei einer Druckänderung auf einer Seite der Membran wird diese verformt was zum Verstärken der Brücke führt und eine messbare elektrische Spannung hervorruft. Diese Spannung wird gemessen und ist proportional zum Maß der Verformung und hiermit zum von der Membran verspürten Druck.

2.1.3 Photodioden

Als eine Photodiode wird eine Halbleiter-Diode bezeichnet, die dazu fähig ist, elektromagnetische Strahlung (zumeist in sichtbarem, IR und UV Wellenlängenbereich) durch den inneren Photoeffekt in elektrischen Strom umzuwandeln. Sie wird dazu verwendet, die Strahlungsenergie in die elektrische Energie umzusetzen oder um die mit Licht übertragene Information zu Empfangen. Der innere Photoeffekt besteht darin, dass die elektrische Leitfähigkeit der Halbleitermaterialien sich durch Bestrahlung erhöht. Der Grund dafür ist, dass sich hierbei ungebundene Elektronen-Loch-Paare bilden. Diese entstehen durch die durch die Energie der Photonen induzierte Anhebung der Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband. Dafür muss die Energie des Photons mindestens der Bandlücke des bestrahlten Halbleiters entsprechen. Daraus folgt, dass durch die Variation des Halbleitermaterials unterschiedliche Wellenlängen der elektromagnetischen Strahlung in Betracht kommen. Hiermit sind unterschiedliche Halbleiter zum Detektieren der Strahlung in verschiedenen Wellenlängenbereichen einsetzbar. Dank photovoltaischem Effekt werden die Ladungspaare, die am p-n-Übergang eines Halbleiters entstehen in p- und n-Schicht getrennt – Elektronen gehen in die p- und Löcher in die n-Schicht, wobei ein Strom gegen die Durchlassrichtung des Übergangs entsteht. Dieser Strom wird Photostrom genannt und kann erfasst und analysiert werden. Der Photostrom ist proportional zum Lichteinfall^[30].

2.1.4 MOX Gassensoren

Die Luft, die jeder Mensch einatmet, trägt eine beachtliche Anzahl an chemischen Verbindungen, die sowohl natürlicher als auch industrieller Herkunft sein können. Manche davon sind essentiell, manche anderen - stärker oder schwächer ausgeprägt giftig^[31]. Auch die Bestandteile der Luft wie Sauerstoff, Stickstoff und Kohlendioxid können bei einer zu hohen oder zu geringen Konzentration gesundheitsschädlich wirken. Besonders in der modernen Zeit, wo die Luftverschmutzung mit sich entwickelnder und ausbreitender Industrie zunimmt, ist eine Möglichkeit, die Zusammensetzung der Umgebungsluft zu überwachen und bei einer Gefahr die betroffenen Personen zu alarmieren oft überlebenswichtig. Diese Möglichkeit bieten Gassensoren. Unter anderem sind folgende Einsatzgebiete für die Gassensorik denkbar: Überwachen der Luftqualität im Haus, Büro oder im Auto, Kontrollieren der

zulässigen Höchstmengen an CO₂ in der Industrie oder beim Bergbau, Warnung vor Gasleckagen oder der Einsatz in Rauchmeldern^[32]. Die Funktionsweise der Gassensoren ist von dem Typ der letzten abhängig. Man unterscheidet zwischen elektrochemischen, elektrischen, massensensitiven, magnetischen, optischen und calorimetrischen Gassensoren^[33]. Da in der vorliegenden Arbeit MOX Gassensoren verwendet wurden, wird hier auf diesen Typ explizit eingegangen.

Für viele Metalloxide ändert sich die elektrische Leitfähigkeit mit der Veränderung der Zusammensetzung der Umgebungsluft. Diese Änderungen der elektrischen Leitfähigkeit können erfasst und ausgewertet werden. Abhängig von den Eigenschaften des zur Herstellung des Sensors verwendeten Metalloxids werden MOX Gassensoren in n-Typ und p-Typ unterschieden. Bei p-Typ kommen p-Halbleiter wie Cr₂O₃ (E_g 3,4 eV)^[34], CoO (E_g 2,5 eV)^[35] oder NiO (E_g 3,4 eV – 4,3 eV)^[36,37] zum Einsatz. Allerdings hat es sich erwiesen, dass p-Typ MOX Gassensoren trotz hoher Oberflächenreaktivität nur schwache Sensorsignale liefern^[38]. Hiermit sind die p-Typ MOX Gassensoren zurzeit deutlich weniger für die Anwendung interessant als n-Typ Analoge. Die letzteren nutzen n-Halbleiter wie SnO₂ (E_g 3,6 eV)^[39], ZnO (E_g 3,37 eV)^[40] oder In₂O₃ (E_g 3,5-3,7 eV)^[41] als aktive Schicht.

Der allgemeine Mechanismus der Wechselwirkung von n-Typ MOX Gassensoren mit Gasen ist in **Abbildung 7** dargestellt. Im ersten Schritt erfolgt die Anlagerung von Luftsauerstoff (1) und/ oder Luftfeuchte (2) an die Oberfläche des Metalloxids^[42]. Sauerstoffmoleküle werden dabei zu O²⁻, O⁻ oder O²⁻ reduziert (in der Abbildung als O^A zusammengefasst). Hierfür werden freie Elektronen des Metalloxids verbraucht, was sich in sinkender Leitfähigkeit des Materials widerspiegelt^[43-45]. Wassermoleküle hingegen werden zu OH-Gruppen umgewandelt. Damit die Stöchiometrie stimmt werden dem Kristallgitter Sauerstoffatome entzogen, wobei Elektronen frei werden. Die Leitfähigkeit des Materials steigt^[46-48]. Ist ein Gleichgewichtszustand mit der Umgebungsatmosphäre erreicht, so pendelt sich die Leitfähigkeit auf einem bestimmten Niveau ein. Wird dem Sensor ein reduzierendes Gas angeboten, so reagiert er mit dem angelagerten Sauerstoff. Die entstandene Verbindung desorbiert, Elektronen werden frei und die Leitfähigkeit des Materials steigt (3)^[49-51]. Erfolgt ein Kontakt mit oxidierendem Gas, so kann das Gas sich entweder konkurrierend zu Sauerstoff an die Oberfläche adsorbieren (4, B) oder mit Sauerstoff unter Reduktion

reagieren (4, A). In beiden Fällen werden Elektronen dem Halbleiter entzogen und die Leitfähigkeit sinkt^[52-54].

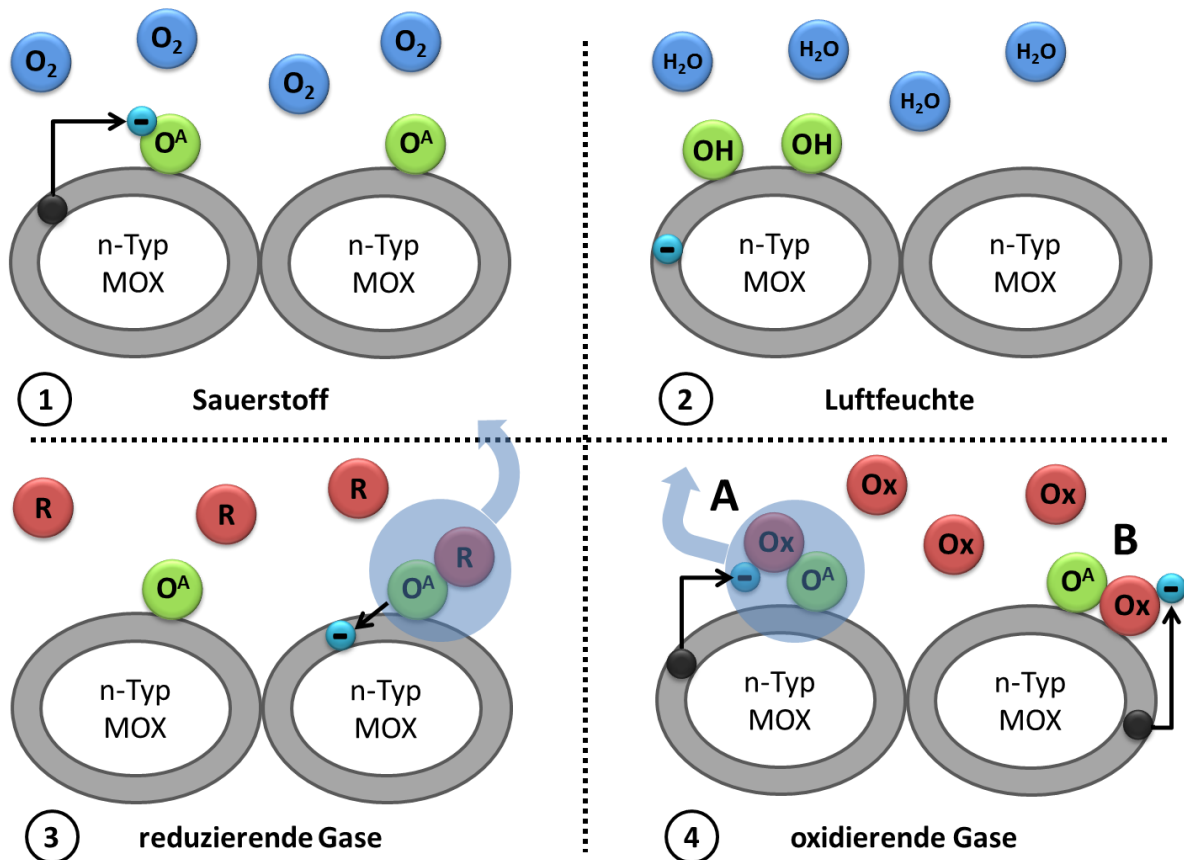


Abbildung 7: Mechanismen der Wechselwirkung von n-Typ Metalloxiden mit Gasen. 1: Wechselwirkung mit Sauerstoff, 2: Wechselwirkung mit Raumfeuchte, 3: Einfluss der reduzierenden Gase, 4: Einfluss der oxidierenden Gase.

Zusammenfassend kann postuliert werden, dass die Leitfähigkeit eines n-Typ Halbleiters beim Kontakt mit reduzierendem Gas (z.B. CO , SO_2 , H_2S oder NH_3) steigt und im Falle einer Wechselwirkung mit oxidierendem Gas (O_2 , CO_2 , NO_x) sinkt.

2.2 Explosionsfähige Stoffe und gängige Detektionsverfahren

2.2.1 Explosionsfähige Stoffe

Explosionsfähige Stoffe sind diejenigen festen, flüssigen oder gasförmigen Substanzen und Gemische, die sich in einem metastabilen Zustand befinden und sich bei ausreichend hoher Aktivierungsenergie schlagartig unter Freisetzung von viel Wärme und großen Gasmengen umsetzen können. Dabei sind explosionsfähige Stoffe nicht auf weitere Reaktionspartner, wie z. B. Luft-Sauerstoff, angewiesen^[55]. Es muss deutlich zwischen explosionsfähigen und explosionsgefährlichen Stoffen unterschieden werden – letztere sind diejenigen Stoffe, die sich bei der Durchführung der gesetzlich festgelegten Prüfverfahren als explosionsfähig erwiesen haben.

Folglich sind explosionsgefährliche Stoffe eine legal eingestufte Untermenge der explosionsfähigen Stoffe.

Chemisch gesehen unterteilen sich die Explosivstoffe in diejenigen anorganischer und organischer Natur. Zu den anorganischen Explosivstoffen zählen Salze mit hohem Sauerstoffgehalt (z. B. Nitrate oder Chlorate) gemischt mit Brennstoffen (z. B. Kohlepulver). Auch anorganische Azide gehören zu dieser Gruppe. Organische Explosivstoffe unterliegen einer enormen Bandbreite an chemischen Strukturen und Klassen. Oft handelt es sich um Stoffklassen der Nitrate, Peroxide, Nitratester oder Nitramine^[56]. Es erweist sich als äußerst umständlich, die Explosivstoffe nach ihrer chemischen Identität zu klassifizieren (außer der „reinen“ Stoffklassen hätten zahlreiche Mischklassen und Stoffmischungen berücksichtigt werden müssen, wodurch diese Art der Klassifizierung zu unübersichtlich geworden wäre), folglich wurden zwei andere Klassifikationsmöglichkeiten ausgearbeitet – nach Art der Verwendung und nach der Empfindlichkeit.

Abbildung 8 zeigt die Klassifikation nach Art der Verwendung. Ein Teil der explosionsfähigen Stoffe wird nicht als Explosivstoff hergestellt (Ammoniumnitrat, zum Beispiel, wird in großen Mengen als Bestandteil vieler Düngemittel produziert). Die absichtlich als Explosivstoff hergestellten Substanzen unterscheiden sich in Initialsprengstoffe (diejenigen mit besonders hoher Brisanz), pyrotechnische Sätze, „normale“ Sprengstoffe und Treibladungen.

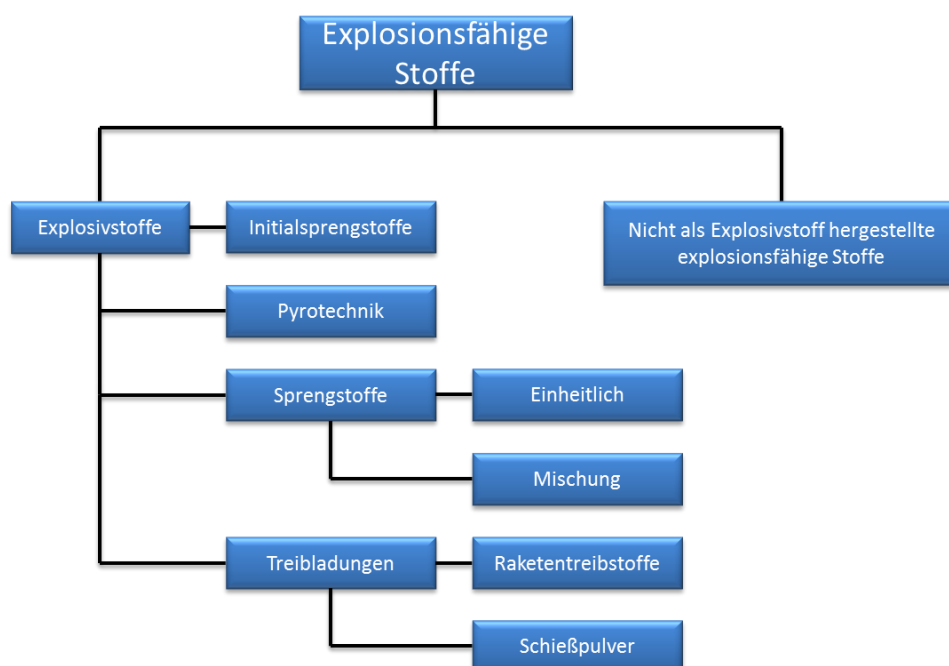


Abbildung 8: Klassifikation der Explosivstoffe nach Art der Verwendung.

Die zweite Art der Klassifizierung basiert auf den Ergebnissen der legalen Einstufung der Explosivstoffe. Je nach Ergebnis wird eine der drei Kategorien zugewiesen – primäre (die empfindlichsten Explosivstoffe, zum Beispiel Bleiazid), sekundäre (höhere Aktivierungsenergie und Einschluss benötigt, zum Beispiel TNT) und tertiäre Explosivstoffe (Einschluss und Boosterladung benötigt, zum Beispiel ANFO).

Im zivilen Bereich werden explosionsfähige Stoffe (Explosivstoffe) z. B. im Bergbau, bei der Gewinnung des Gesteins oder beim Bau von Straßen und Tunneln eingesetzt. Auch zur Herstellung pyrotechnischer Körper wie Feuerwerke werden sie verwendet. Das Militär nutzt Explosivstoffe als Treib- und Schießstoffe, sowie als Zündmittel zum Auslösen einer Detonation oder als Hauptladung von Bomben, Minen und Ähnlichem.

Explosivstoffe werden von terroristischen Gruppierungen und Organisationen äußerst häufig eingesetzt, da solche Anschläge breite Resonanz in Medien finden. Im Zeitraum von 1980 bis 2005 waren jährlich 45-75% aller Terroranschläge Sprengstoffanschläge^[57]. Diese Tendenz und damit verbundene Risiken verdeutlichen wie wichtig es ist, verlässliche Detektionsmethoden für Explosivstoffe zu entwickeln, um Menschenopfer und finanzielle Verluste zu vermeiden.

2.2.2 Gängige Detektionsverfahren

Auf dem Gebiet der Explosivstoffdetektion wird im Allgemeinen zwischen Bulk- und Spurendetektion unterschieden. Bei der Bulkdetektion werden makroskopische, mit dem bloßen Auge sichtbare Mengen an verdächtigem Material analysiert. Die Spurendetektion hingegen befasst sich mit dem Auffinden und Analysieren von mikroskopischen Rückständen in Form von einzelnen Partikeln oder Ausdampfungen.

2.2.2.1 Bulkdetektion

Bei der Bulkdetektion wird in der Regel auf die Probenahme verzichtet. Es wird die innere Struktur oder der Inhalt eines Objektes mittels einer Art Strahlung untersucht, visualisiert und ausgewertet. Dichte und Kernladungszahl sind entscheidende Merkmale, die bei der Bulkdetektion zum Tragen kommen. Explosivstoffe weisen i. d. R. eine hohe Dichte aber eine niedrige mittlere Kernladungszahl (Z) auf, denn sie bestehen hauptsächlich aus den chemischen Elementen Stickstoff ($Z=7$), Sauerstoff ($Z=8$), Kohlenstoff ($Z=6$) und Wasserstoff ($Z=1$). Bleiazid bildet hier eine seltene Ausnahme, denn Blei hat die Kernladungszahl von 82, allerdings ist Bleiazid so

reaktiv, dass es nicht als Hauptladung verwendet wird und dementsprechend für die Bulkdetektion nicht von Interesse ist.

Die am häufigsten verwendeten Systeme zur Bulkdetektion sind diejenigen, die auf Röntgentechnologien basieren. Das Einsatzgebiet für solche Systeme ist die Gepäck-, Post- und Frachtkontrolle. Personenkontrollen sind hier aufgrund der ionisierenden Wirkung der Röntgenstrahlen ausgeschlossen. Beim Durchleuchten eines Objekts mit Röntgenstrahlen werden diese von Materialien unterschiedlicher Dichte unterschiedlich stark absorbiert. Standard Röntgensysteme liefern daraufhin ein Schattenbild des untersuchten Gegenstands. Dieses Schattenbild bringt verstärkt Materialien mit hoher durchschnittlicher Kernladungszahl zum Vorschein - metallische Gegenstände sind besonders gut erkennbar. Explosivstoffe hingegen lassen sich mit dieser Methode nur schlecht visualisieren. Der Einsatz der Standard Röntgengeräte zielt eher auf die Detektion der Waffen oder der Zündvorrichtungen als auf das Auffinden der explosionsfähigen Ladung.

Im Gegensatz zu der beschriebenen Methode wird bei den Backscatter-Röntgengeräten der Anteil der Strahlung visualisiert, der vom untersuchten Objekt zur Quelle hin zurückgestreut wird. Hierbei entsteht ein stärkerer Kontrast falls es sich um Materialien mit niedriger durchschnittlicher Kernladungszahl handelt, denn bei diesen ist die Rückstreuung stärker ausgeprägt^[58]. Bei dieser Technologie ist die Strahlenbelastung sehr niedrig und hiermit wäre der Einsatz im Bereich der Personenkontrolle durchaus denkbar. Allerdings ist die Akzeptanz in der Bevölkerung sehr gering. Zum einen bestehen bei nicht-Spezialisten gesundheitliche Bedenken und zum anderen wird durch Backscatter-Röntgengeräte eine Art "Nacktbilder" der gescannten Personen erstellt, worauf sich nur eine Minderheit einlassen würde.

Sowohl Standard- als auch Backscatter-Systeme liefern ein flaches, zweidimensionales Bild auf dem die Gegenstände sich überlagern und gegenseitig verdecken können. Computertomographie kann diesen Nachteil beseitigen, indem das zu untersuchende Objekt von mehreren Winkeln bestrahlt wird und die gesammelten Daten zu einer dreidimensionalen Darstellung verarbeitet werden. Trotzdem ist es auch hier nicht auszuschließen, dass eine Substanz, die sich mittig im Untersuchungsobjekt befindet und durch verfälschende Stoffe und Gegenstände verdeckt wird, dem Betrachter verborgen bleibt. Ein weiterer Nachteil ist die

Tatsache, dass die Ergebnisse einer Interpretation durch geschultes Personal bedürfen. Hierbei kann es oft zu Fehlinterpretationen kommen.

Nicht nur Röntgenstrahlung wird zur Bulkdetektion genutzt. Eingestrahlte gepulste Radiowellen, zum Beispiel, regen die Kernspins der N14-Kerne an. Beim Relaxieren folgen diese einer speziellen Frequenz. Dieses Verhalten macht man sich bei der Methode der Kern-Quadrupol-Resonanz (NQR) zunutze. Das zurückgestrahlte Signal wird von einer Antenne erfasst und im Anschluss analysiert. Viele Explosivstoffe liefern ein charakteristisches Muster, denn die Mehrheit der explosionsfähigen Substanzen beinhaltet Stickstoff. Das Signal wird mit einer Datenbank abgeglichen und beim Übereinstimmen wird der Operator benachrichtigt. Jedoch sind nicht alle, auch stickstoffhaltige, Explosivstoffe mit der NQR-Methode detektierbar. Trinitrotoluol (TNT) zeigt trotz Anwesenheit des Stickstoffs ein geringes, schwer erkennbares Signal. Chlorat oder Peroxid basierte Explosivstoffe wie Kaliumchlorat/Brennstoff Mischungen oder Triacetontriperoxid (TATP) können gar nicht erkannt werden.

Ein weiterer vielversprechender Vertreter der bei der Bulkdetektion eingesetzten Strahlungsarten ist die Strahlung im Terahertz-Bereich. Diese Strahlungsart ist nicht ionisierend und hiermit unbedenklich für die Gesundheit. Trotzdem ist sie in der Lage, Materialien wie Kleidung, Schuhe oder auch den menschlichen Körper zu durchdringen. Der resultierende Reststrahl wird aufgefangen und analysiert. Zum Erzeugen der Terahertz-Wellen werden komplexe Lasersysteme benötigt (Femtosekundenlaser), die die Herstellungs- und Bedienungskosten so weit in die Höhe treiben, dass der großflächige Einsatz dieser vielversprechenden Technologie zurzeit noch unmöglich ist.

2.2.2.2 Spurendetektion

Die Spuren von Explosivstoffen können entweder als einzelne Partikel auftreten, die sich auf Personen und Gegenständen befinden, die mit Explosivstoffen in Berührung gekommen sind, oder auch als Ausgasungen durch die Undichtigkeiten der Verpackung bei ausreichender Flüchtigkeit der Substanz. Im letzten Fall spricht man auch von Vapourdetektion.

Im Gegensatz zu der Bulkdetektion wird bei der Spurendetektion eine Probe genommen. Handelt es sich um einzelne Partikel, erfolgt die Probenahme durch Wischen oder Absaugen an der Oberfläche des untersuchten Objekts oder Person. Bei einer Vapourdetektion wird ein größeres Volumen der Gasphase angesaugt und

die sich eventuell in der Gasphase befindenden Ausdampfungen werden auf einem Filter/Trägermedium aufkonzentriert. Die Spurendetektion setzt auf das Feststellen der chemischen Identität der untersuchten Substanz. Die jeweilige Probe wird mittels variabler Methoden analysiert und das Ergebnis mit der entsprechenden Datenbank abgeglichen. Befindet sich die untersuchte Substanz in der Datenbank, so wird eine Übereinstimmung gefunden und dem Operator gemeldet. Ist jedoch der Abgleich mit der Datenbank erfolglos, so kann auch keine Aussage über die Explosionsgefahr getätigt werden. Es werden folglich nicht alle Explosivstoffe detektiert, sondern lediglich diejenigen, die in Datenbanken erfasst worden sind. Zusätzlich wird die Vapourdetektion durch die geringe Flüchtigkeit der meisten Explosivstoffe erschwert. So befinden sich zum Beispiel nur 7 ppb TNT in der Gasphase bei Raumtemperatur^[59].

Die gängigsten analytischen Methoden der Spurendetektion von Explosivstoffen sind Ionenmobilitätsspektroskopie (IMS), Gaschromatografie (GC) und Massenspektrometrie (MS), sowie deren Kopplungen.

Bei der IMS wird das zu untersuchende Material ionisiert und die Ionen werden durch ein Gas mithilfe eines elektrischen Feldes bewegt. Dabei werden unterschiedliche Ionenarten nach Mobilität aufgetrennt. Die Driftgeschwindigkeiten der Ionen werden erfasst und in Form eines Spektrums ausgegeben^[60].

Gaschromatografie und Massenspektrometrie werden auf dem Gebiet der Sprengstoffdetektion überwiegend in der Kopplung verwendet. Zuerst durchströmt ein Analyt die Säule des Gaschromatografen, wobei einzelne sich im Gemisch befindende Molekülsorten anhand der benötigten Durchströmungszeit (Retentionszeit) separiert werden. Das dahinter geschaltete Massenspektrometer kann dann die austretenden Fraktionen einzeln erfassen, ionisieren, beschleunigen, ablenken und erkennen. Die Kombination dieser beiden Verfahren ermöglicht eine verlässliche Identifikation anhand der Kombination aus der charakteristischen Retentionszeit und des charakteristischen Massenspektrums^[61].

2.2.2.3 Einsatz von Lebewesen zur Detektion explosionsfähiger Stoffe

Biologische olfaktometrische Systeme weisen ein außergewöhnliches Potential auf, flüchtige Substanzen zu detektieren und zu identifizieren. Schon in der Zeit vor der Elektronik wurden Kanarienvögel als lebendige Detektoren für CO₂ im Bergbau eingesetzt^[62]. Säugetiere wie Hunde oder Ratten sowie Insekten werden auf

spezielle Aufgaben hin trainiert und zur Detektion flüchtiger Substanzen eingesetzt. Entwickler der Sensoren und Detektionssysteme streben das Ziel an, biologische Organismen durch elektronische Geräte zu ersetzen, um die Nachteile der "lebenden Sensoren" (s. unten) zu beseitigen. Jedoch ist und bleibt das Niveau, auf dem sich Lebewesen (was Detektion betrifft) befinden, für die neuste Technik bisher unerreichbar^[63].

Speziell auf dem Gebiet der Explosivstoffdetektion kommen Hunde oft zum Einsatz. Die Hunde werden auf bestimmte Gerüche hin ausgebildet. Das Training umfasst unter anderem das Eingewöhnen auf die zu detektierende Gerüche und auf die oft auftretenden Störgerüche, Einstudieren der gewünschten Anzeigeart (besonders bei den Explosivstoffen ist es unabdingbar, den Hund auf passive Anzeige hin auszubilden) sowie regelmäßige Auffrischungen. Zu den entscheidenden Vorteilen des Einsatzes der Hunde zählen deren Beweglichkeit und hiermit die Fähigkeit, große Areale zu untersuchen, ihre Empfindlichkeit und die Tatsache, dass ein Hund den Geruch zur Quelle zurückverfolgen kann und hiermit nicht nur die Anwesenheit der gesuchten Substanz bescheinigt, sondern auch den Ort anzeigt. Allerdings bringt der Einsatz der Hunde auch einige Nachteile mit sich. Das Verhalten und die Arbeitsbereitschaft ist von Hund zu Hund unterschiedlich und hängt von der Ausbildung, hormonalen Veränderungen, gesundheitlichen Zustand, Umgebungsbedingungen und schließlich von der Laune des Hundes ab. Hunde werden relativ schnell müde und brauchen Ruhepausen, die zum Teil deutlich länger als aktive Phasen ausfallen. Schließlich ist die Ausbildung und das Führen Zeit- und Kostenaufwendig^[64].

Als Alternative zu den Hunden wurden auch Ratten im Hinblick auf deren Tauglichkeit zur Explosivstoffdetektion untersucht. Spezielle Trainingsmethoden wurden ausgearbeitet, die allerdings eine ununterbrochene Arbeitszeit von nur 20-40 Minuten erlauben^[65]. Im Vergleich zu Hunden bringen Ratten einige Vorteile mit. Sie sind deutlich kleiner und leichter - die Gefahr, dass eine Ratte bei der Suche eine Landmine triggert ist vernachlässigbar klein. Auch ist das Training bei den Ratten deutlich zeiteffektiver. Außerdem vermehren sie sich schnell, was das Instandhalten von Kolonien benötigter Größe vor Ort ermöglicht^[66]. Der größte Nachteil ist hier die fehlende gesellschaftliche Akzeptanz. Nichtsdestotrotz werden die Ratten weiterhin als mögliche Alternative zu Spürhunden ausgewertet.

Als dritter Vertreter der biologischen Organismen, die zur Detektion von Explosivstoffen eingesetzt werden können, sollen noch Bienen genannt werden. Es wurden Methoden entwickelt bei denen Bienen auf bestimmte Substanzen hin trainiert werden, indem diese in Spuren dem Futter beigemischt werden. Nach etwa 2 Tagen fangen Bienen an, den einzustudierenden Geruch mit Nektar und Blüten zu assoziieren und können auf Arealen von einigen Quadratkilometern um das Nest nach entsprechenden Geruchsquellen suchen^[67]. Außer der kurzen Ausbildungszeit zählen die Kosteneffizienz und Einfachheit der Ausbildung zu den Vorteilen des Bieneneinsatzes. Ein entscheidender Nachteil ist aber die Tatsache, dass das Flugverhalten stark von den Umgebungsbedingungen abhängt - die Bienen fliegen nicht bei Regen, Wind, Temperaturen unterhalb von 4,5°C oder auch nachts^[68].

2.2.2.4 Einsatz der MOX Gassensoren zur Detektion der explosionsfähigen Stoffe

Zurzeit werden vermehrt Untersuchungen zur Plausibilität des Einsatzes von MOX Gassensoren zur Explosivstoffdetektion durchgeführt. Da die meisten Explosivstoffe bei Zersetzung als einen der Hauptprodukte Stickoxide bilden, wäre es durchaus denkbar, auf oxidierende Gase reagierende, oder noch besser gegenüber Stickoxiden selektive, MOX Gassensoren als Mittel zur Detektion zu verwenden. Müller et al. beschäftigen sich intensiv mit diesem Thema^[69]. Es wird die Sensorantwort von MOX Gassensoren auf die Verdampfung von TNT untersucht. Es wird postuliert, dass zumindest ein Teil von TNT sich beim Verdampfen unter Bildung von Stickoxiden zersetzt. Müller hat gezeigt, dass die MOX Gassensoren auf TNT ansprechen, wobei es ungewiss ist, ob stickstoffhaltige inerte Substanzen die Detektion stören könnten.

Des Weiteren wird in mehreren Forschungseinrichtungen an elektronischen Nasen gearbeitet - große MOX Sensorarrays, bei denen jeder Sensor spezifisch auf definierte Analyten reagieren soll. Das Auswerten des Gesamtbilds soll anschließend ein Fingerprint der explosionsfähigen Substanz liefern^[59].

Weder der Einsatz einzelner MOX Gassensoren noch elektronischer Nasen zur Explosivstoffdetektion unter realen Bedingungen ist bisher erfolgt. Die Systeme werden lediglich in Laboren entwickelt und evaluiert.

2.3 Hauptkomponentenanalyse und Grenzoptimierungskurve - statistische Methoden in Anwendung auf dem Gebiet der Detektion

2.3.1 Hauptkomponentenanalyse

Die Hauptkomponentenanalyse (Engl. principal component analysis, PCA) ist eine der gängigsten Methoden wenn es darum geht, eine große Datenmenge zu analysieren und zu visualisieren^[70-74]. Angenommen, zehn Substanzen wurden analysiert und deren Verhalten mit 10 Sensoren erfasst. Jeder Sensor liefert ein charakteristisches Merkmal (z. B. der Maximalausschlag, der Zeitpunkt des Erreichens eines definierten Schwellenwerts oder die Änderungsgeschwindigkeit in einem festgelegten Bereich). Würde man anhand dieser zehn Merkmale zwischen den zehn analysierten Substanzen unterscheiden wollen, so müsste ein 10-Dimensionaler Plot erstellt werden, welcher aber vom menschlichen Gehirn nicht wahrnehmbar wäre. Ein Mensch ist nämlich nur in der Lage, 3 Dimensionen zu visualisieren. Eine Variante, eine wahrnehmbare Darstellung zu ermöglichen, wäre Daten von 7 der 10 verwendeten Sensoren zu ignorieren und nur 3 ausgewählte Sensoren abzubilden. Da es aber unbekannt ist, welche Merkmale für die Unterscheidung der Substanzen am wichtigsten sind, ist die Wahrscheinlichkeit groß, auf diesem Weg wichtige Informationen zu verlieren. PCA bietet eine weitere Möglichkeit der Datenreduktion, bei der die wichtigsten Informationen garantiert erhalten bleiben. Das Prinzip der PCA wird hier vereinfacht vorgestellt.

Angenommen, vier Substanzen wurden mit 2 Sensoren vermessen. Jeder Sensor liefert einen charakteristischen Maximalausschlag. Diese Maximalausschläge werden in einem 2-dimensionalen Koordinatensystem geplottet (**Abbildung 9**). Auf der X-Achse wird der Maximalausschlag des Sensors 1 für die jeweilige Substanz aufgetragen. Die Maximalausschläge des Sensors 2 sind auf der Y-Achse abgebildet.

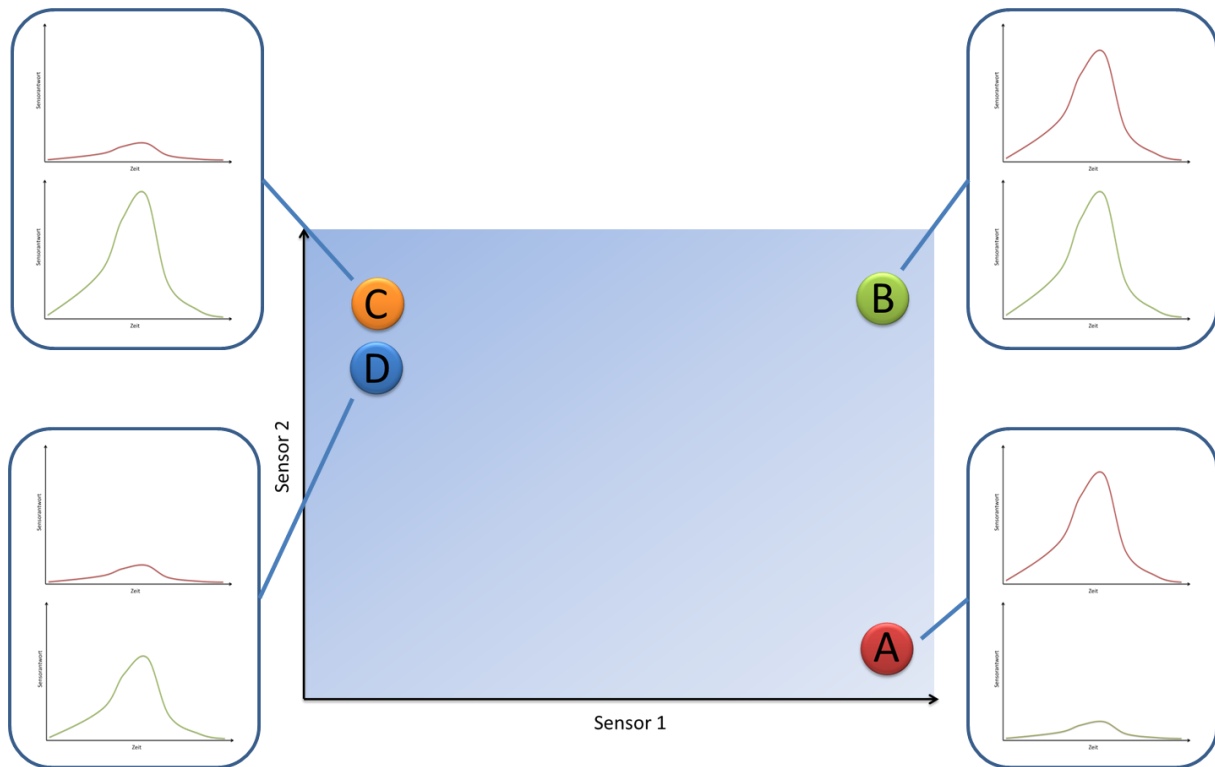


Abbildung 9: 2-dimensionale Darstellung der Antworten von Sensor 1 (X-Achse) und Sensor 2 (Y-Achse) für 4 Substanzen (A-D).

Keine der beiden Achsen alleine ermöglicht eine Diskriminierung zwischen den 4 Substanzen A-D. Würde man nur die Projektion der Datenpunkte auf die X-Achse betrachten, so würden Datenpunkte A und B, sowie C und D zusammenfallen. Hätte man nur die Y-Achse betrachtet, so würden beim Projizieren Datenpunkte B und C ununterscheidbar sein. Legt man aber in die XY-Ebene eine Gerade, die den größtmöglichen Anteil der Varianz widerspiegelt und projiziert die letzten auf diese Gerade, so ist eine Unterscheidung aller 4 Substanzen voneinander anhand einer 1-dimensionalen Darstellung möglich (**Abbildung 10**). Diese Gerade wird als erste Hauptkomponente bezeichnet.

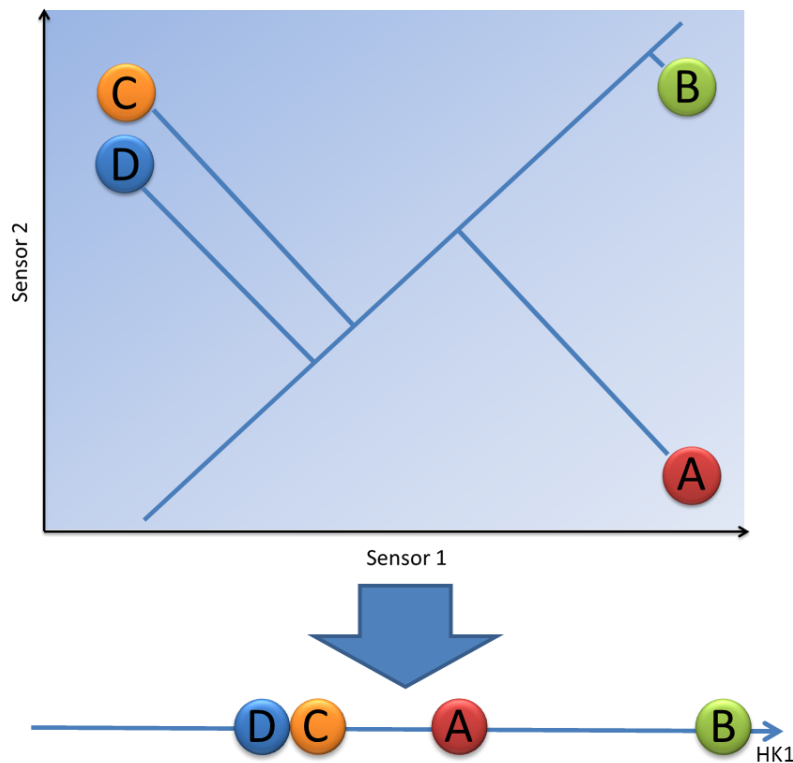


Abbildung 10: Projektion der Datenpunkte auf eine Gerade mit Erhaltung der größtmöglichen Varianz - erste Hauptkomponente.

Natürlich geht bei dieser Vorgehensweise ein Anteil der Information verloren. Auf der **Abbildung 10** sieht man deutlich, dass alle 4 Substanzen anhand des 1-dimensionalen Graphs der 1. Hauptkomponente (HK1) voneinander unterschieden werden können. Jedoch ist der Abstand zwischen Substanzen A und C verfälscht. Die Auswahl der HK1 wird so getroffen, dass der Informationsverlust möglichst gering bleibt.

Nun kann man diese Vorgehensweise auf 3 Dimensionen extrapolieren. In einem 3-dimensionalen Koordinatensystem wäre es denkbar, eine Ebene aufzuspannen, die die Unterscheidung ermöglicht und bei der der Informationsverlust in Kauf genommen werden kann. Die Projektion der Datenpunkte auf diese Ebene kann als ein 2-dimensionaler Plot abgebildet werden mit den Achsen HK1 und HK2. Ebenfalls wäre ein 1-dimensionaler Plot mit nur HK1 als Koordinatenachse denkbar. Der Informationsverlust wäre in diesem Fall natürlich größer als bei der 2-dimensionalen Darstellung. Diese Überlegungen kann man auf beliebig-dimensionale Datensätze übertragen. Bei n Dimensionen können immer $(n-1)$ - bis 1-dimensionale Räume gefunden werden, die unter bestimmtem Maß an Informationsverlust immer noch eine Unterscheidung der Untermengen ermöglicht. Die Achsen der entstandenen Räume werden als Hauptkomponenten bezeichnet. Hierbei beinhaltet die HK1 immer

die größt mögliche Varianz, HK2 – die zweitgrößte usw. Dieser Sachverhalt ist in **Abbildung 11** dargestellt. Angenommen, es wird ein 6-dimensionaler Raum betrachtet, wobei die HK1 70% der Gesamtinformation, HK2 – 20%, HK3 – 5%, HK4 – 1% und HK5 – 0,1% beinhalten würde. Der Gesamtinformationsgehalt der ersten 3 Hauptkomponenten läge bei 95%. Dies bedeutet, bei der 3-dimensionalen Darstellung der Datenmenge würden lediglich 5% der Informationen verloren gehen. Ist bei dieser Darstellung die Unterscheidung zwischen einzelnen Untermengen gegeben, so ist die Reduktion eines 6-dimensionalen Raums auf 3 Dimensionen ohne erheblichen Informationsverlust möglich.

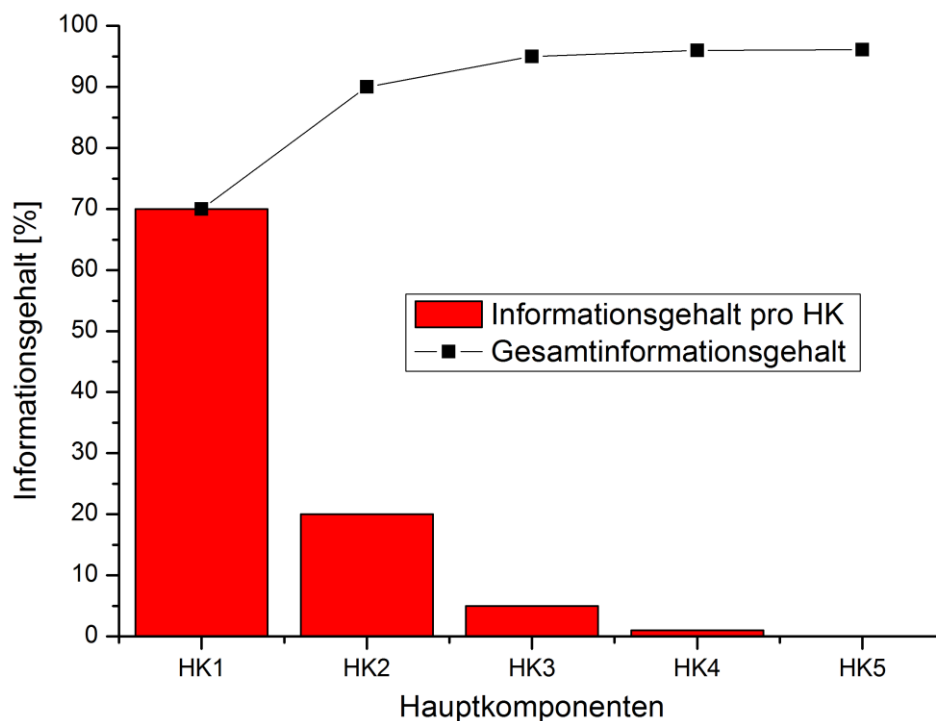


Abbildung 11: Verteilung der Information auf Hauptkomponenten sowie kumulativer Informationsgehalt.

2.3.2 Grenzoptimierungskurve

Grenzoptimierungskurve (Engl. receiver-operator-characteristic curve, ROC) ist eine geläufige zum Bestimmen des idealen Grenzwertes^[75-78]. Angenommen man will anhand der Antwort eines bestimmten Sensors (Klassifikator) zwischen giftigen und ungiftigen Substanzen unterscheiden. Es wird nach dem Grenzwert gesucht, der eine eindeutige Differenzierung zwischen giftig (echt positiv) und ungiftig (echt negativ) erlaubt. Dazu werden die erhobenen Daten in einem Diagramm dargestellt, bei dem auf der X-Achse die Werte des Klassifikators abgebildet sind und auf der Y-Achse die

entsprechende Anzahl an giftigen und/oder ungiftigen Substanzen, die diesen Wert hervorgerufen haben. Hierbei muss die Anzahl normalverteilt sein – keine weiteren Einflussfaktoren auf den Wert des Klassifikators außer giftig/ungiftig dürfen eine mitbestimmende Rolle tragen. Es sind zwei Möglichkeiten denkbar – entweder können jedem beliebigen Wert des Sensorsignals nur echt positive bzw. nur echt negative Proben zugeordnet werden (**Abbildung 12**, oben) oder es existieren Sensorsignalwerte, die sowohl von echt positiven als auch von echt negativen Proben hervorgerufen werden können (Abbildung 12, unten, blau markierter Bereich).

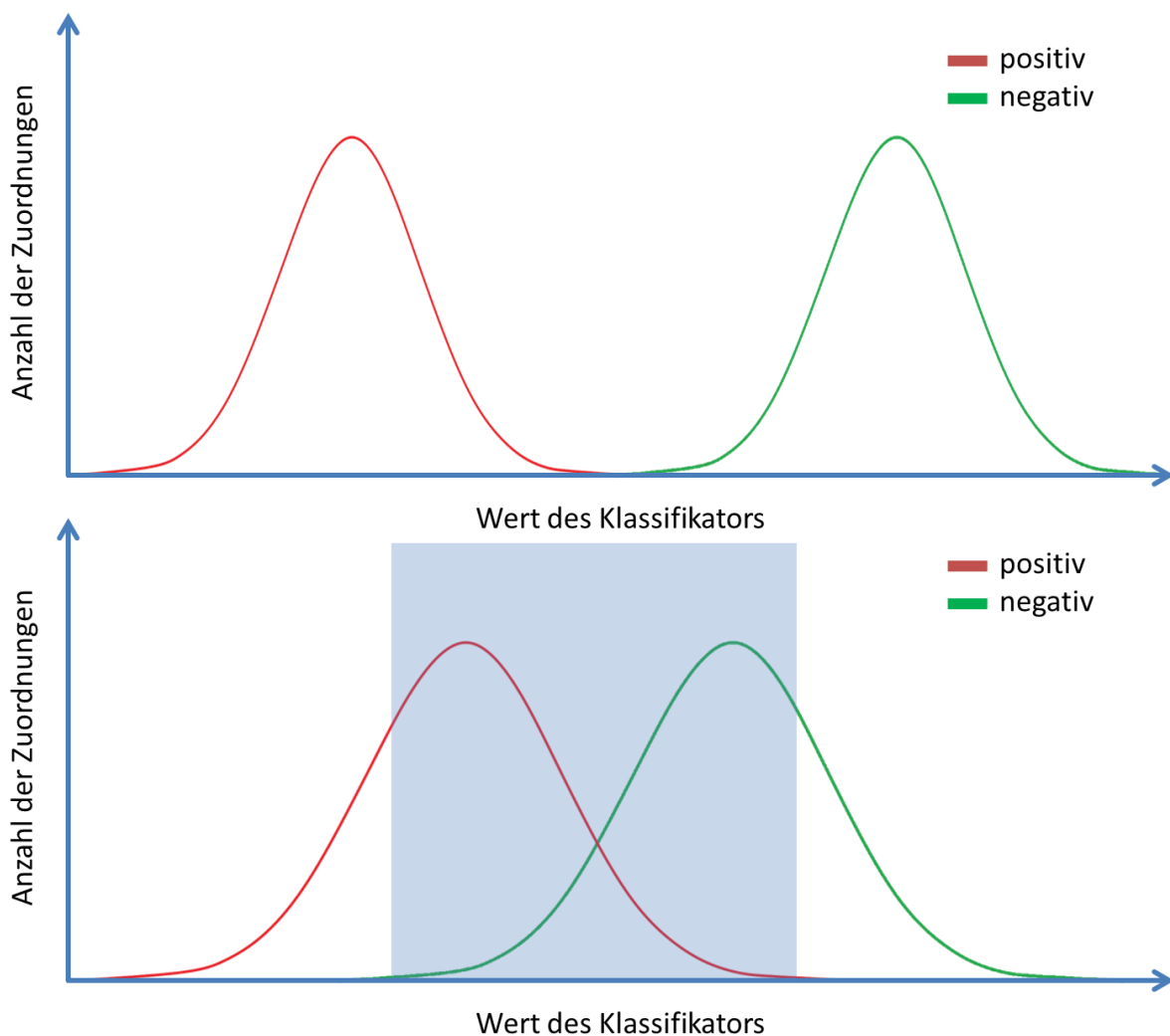


Abbildung 12: Verteilung der echt positiven und negativen Aussagen auf unterschiedliche Klassifikatorwerte. Oben: jedem Wert können entweder echt positive oder echt negative zugeordnet werden. Fehlerfreie Auftrennung ist möglich. Unten: im blau markierten Bereich kommt es zu Überschneidungen - falsche Aussagen sind unvermeidbar.

Im ersten Fall ist das Bestimmen des idealen Grenzwertes denkbar einfach. Im Falle der Überschneidung sind Fehlaussagen unvermeidbar. Letzteres ist in **Abbildung 13** dargestellt. Angenommen, es wird ein bestimmter Wert des Klassifikators untersucht

(schwarze Linie). Es wird festgelegt, dass alle Analyte, die einen Wert des Klassifikators links vom Grenzwert erzeugen, als echt positive angesehen werden. Dementsprechend werden alle Analyte, die einen Wert des Klassifikators rechts vom Grenzwert liefern, als echt negative behandelt. Die Fläche unter der roten Kurve (roter und grüner Bereich) entspricht der Gesamtzahl der echt positiven, die als solche erkannt wurden (wahr positive, WP). Die Fläche unterhalb der roten Kurve, die rechts vom Grenzwert liegt (blauer und gelber Bereich), spiegelt in diesem Fall die Gesamtzahl der fälschlicher Weise als echt negative deklarierten Proben (falsch negative, FN) wider. Im Umkehrschluss sind die falsch positiven Aussagen (FP) im grünen Bereich und die wahr Negativen (WN) – in den gelben und violetten Bereichen zu finden.

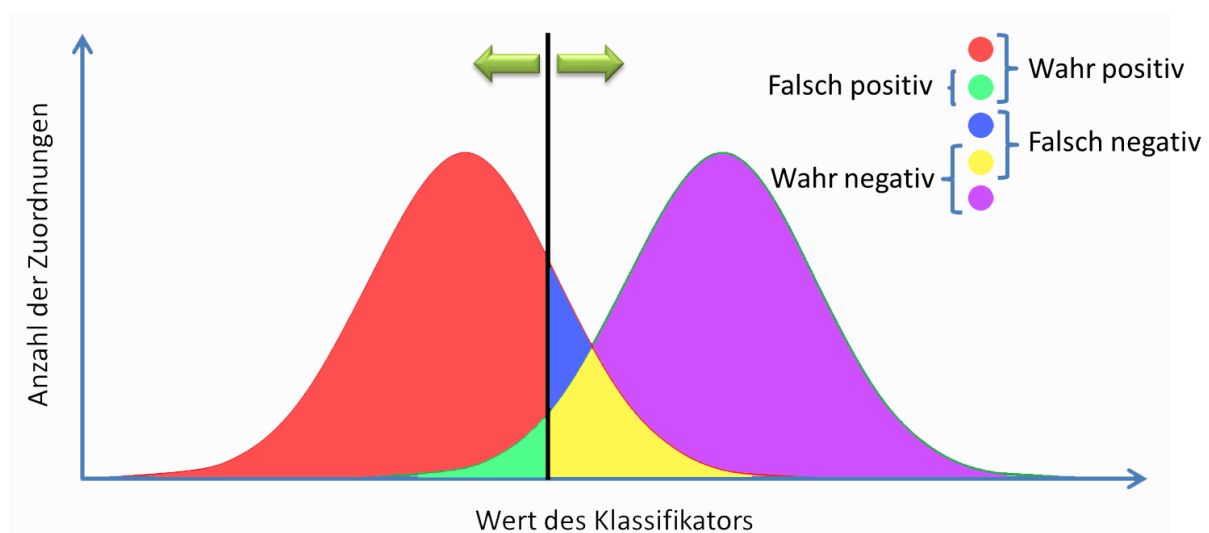


Abbildung 13: Verteilung der wahr positiven (WP), falsch positiven (FP), falsch negativen (FN) und wahr negativen (WN) Aussagen als Funktion des Klassifikatorwertes.

Wie man sieht, sind bei dem gewählten Grenzwert die meisten wahr Negativen und viele wahr Positive erfasst, wobei eine geringe Menge an falsch Positiven und eine beachtenswerte Anzahl der falsch Negativen in Kauf genommen wurde. Jetzt soll das Bild auf das gewählte Szenario übertragen werden. Da zwischen giftigen (echt positiv) und ungiftigen (echt negativ) Substanzen unterschieden werden sollte, sind falsch negative viel kritischer als falsch positive. Die Anzahl der falsch negativen (ein giftiger Stoff wurde NICHT als solcher erkannt) sollte so gering wie möglich gehalten werden. Dies bedeutet, der gewählte Grenzwert ist für dieses spezielle Szenario wenig geeignet. Angenommen, es wäre vorgeschrieben, nicht mehr als 5% falsch negativer Aussagen zu tätigen. Es sollte im Graphen weiter rechts nach einem

passenden Grenzwert gesucht werden, wo die Anzahl der falsch Negativen unter 5% sinkt, was allerdings eine erhöhte Rate an falsch Positiven bewirkt.

Die beschriebene Darstellung ist sehr gut zum Visualisieren der Daten geeignet, allerdings ist es schwierig, anhand dieses Graphen den am besten passenden Grenzwert zu finden. Es wäre jetzt nämlich erforderlich, für jeden untersuchten Wert die Integrale beider Kurven links und rechts vom Grenzwert zu bilden, sie zueinander in Verhältnis zu bringen (um die prozentuale Angabe zu ermöglichen) und mit dem erlaubten Wert zu vergleichen.

Hier kommt die ROC Kurve zum Tragen. Eine klassische ROC Kurve stellt das Verhältnis der wahr Positiven Aussagen zu den falsch positiven dar. Dabei wird die Anzahl der falsch Positiven für den untersuchten Grenzwert auf der X-Achse aufgetragen und die korrelierten wahr Positiven – auf der Y-Achse. Angenommen, es wurden 3 Sensoren im Hinblick auf deren Eignung zur Differenzierung zwischen giftigen und ungiftigen Substanzen untersucht. Für getestete Grenzwerte wird eine ROC Kurve erstellt (**Abbildung 14**). Die Datenpunkte für Grenzwerte des Sensors 1 (schwarz) liegen oberhalb, die Datenpunkte für Sensor 2 (rot) – auf und diejenigen für Sensor 3 (grün) – unterhalb der Hauptdiagonalen. Im ersten Fall sind die Werte akzeptabel – geht man auf das Risiko der Erhöhung der Quote der falsch positiven Aussagen ein, so erhält man auch mehr wahr Positive. Liegen die geplotteten Datenpunkte auf oder nah an der Hauptdiagonalen, so ist von Zufallswerten auszugehen. Die Wahrscheinlichkeiten einen wahr positiven und einen falsch positiven Wert zu bekommen ist stets gleich groß. Liegen die Werte unterhalb der Hauptdiagonalen (Sensor 3), so wurden die Aussagen des Sensors fehlinterpretiert – je mehr falsch Positive in Kauf genommen werden umso kleiner ist die Quote an wahr positiven Aussagen. Sieht die ROC Kurve der einen des Sensors 3 ähnlich, so müssen die Daten uminterpretiert werden.

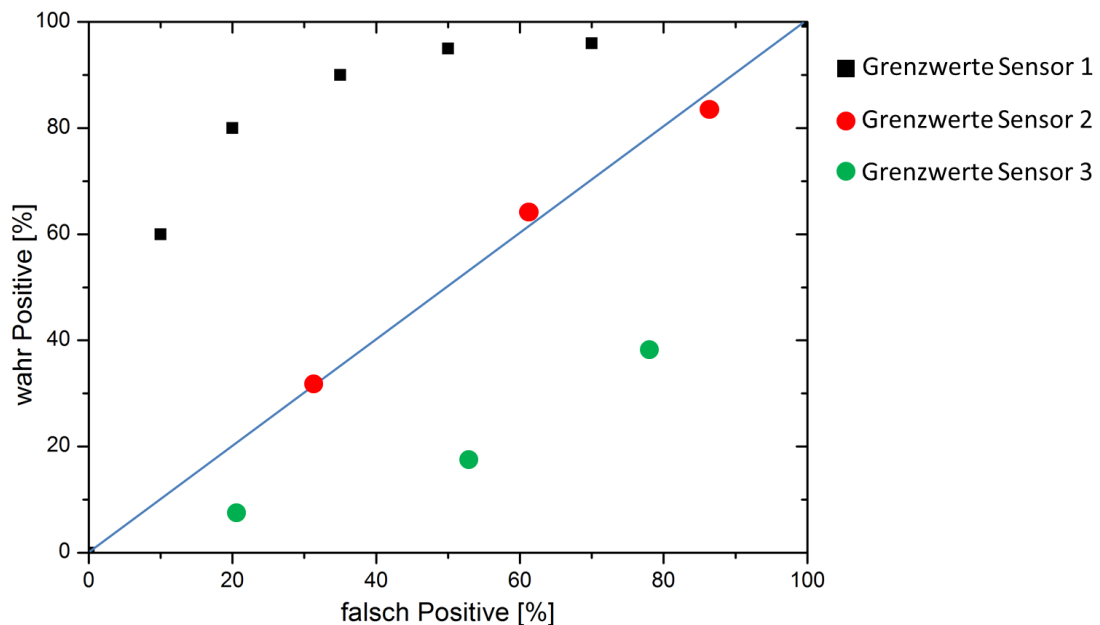


Abbildung 14: Klassische ROC Kurve. Datenpunkte des Sensors 1 sind zum Entscheidungstreffen verwertbar. Sensor 2 liefert Aussagen nach Zufallsprinzip. Die Daten von Sensor 3 wurden falsch interpretiert.

Ist ein maximal zulässiger Wert der falsch positiven Aussagen definiert, so kann man an der ROC Kurve den zugehörigen Grenzwert ablesen. Wenn z. B. 20% falsch positive toleriert werden, so bringt der zugehörige Grenzwert von Sensor 1 80% wahr positive Aussagen mit. Dieselbe Vorgehensweise wird auch für die Darstellung der wahr/falsch negativen verwendet.

Ein Nachteil dieser Darstellung ist die fehlende Möglichkeit, alle 4 denkbaren Fälle (WP, WN, FP, FN) gleichzeitig miteinander zu vergleichen. Um dies zu ermöglichen bedient man sich einer anderen Darstellungsweise. Zuerst wird eine Tabelle erstellt, in der für alle untersuchten Grenzwerte die prozentuale Anzahl der zu allen 4 Klassen zugehörigen Werte festgehalten wird. **Tabelle 2** zeigt ein Beispiel solcher Zuordnung. Jeder Grenzwert bringt eine andere Verteilung der Aussagen mit. Die Summe aller Aussagen beläuft sich auf 100%. Die Summe der wahr positiven und falsch negativen Aussagen ist gleich der prozentualen Anzahl der echt positiven Proben an der Gesamtmenge der Versuche. Dasselbe gilt im Umkehrschluss auch für die Summe der wahr negativen und falsch positiven Aussagen – sie ist gleich der prozentualen Anzahl der echt negativen Proben. In dem gegebenen Beispiel sind also 60% der vermessenen Proben echt positiv und 40% - echt negativ.

Tabelle 2: Tabellarische Zusammenfassung der Verteilung von WP, WN, FP und FN als Funktion des Grenzwertes.

Grenzwert [a.u.]	WP [%]	WN [%]	FP [%]	FN [%]
10	40	30	10	20
15	50	25	15	10
20	55	20	20	5

Nun wird der jeweilige Prozentsatz jeder Klasse als Funktion des Grenzwertes dargestellt, wobei die Summe der Prozentsätze für jeden Grenzwert stets 100% ergibt. **Abbildung 15** zeigt beispielhaft eine derartige Darstellung. Je nach Szenario kann der jeweils optimale Grenzwert abgelesen werden. Das schwarze Lot zeigt den Grenzwert, für den die größtmögliche Anzahl der richtigen Zuweisungen erreicht wird ($WN + WP = \max$). Nachteil wäre eine beachtenswerte Anzahl an falsch positiven. Das gelbe Lot zeigt den Grenzwert, der ideal wäre, falls maximal 20% FN erlaubt wären. Hierbei muss man eine relativ kleine Menge an wahr negativen Aussagen tolerieren. Das blaue Lot zeigt schließlich den idealen Grenzwert, für den falsch positive ausgeschlossen sind. Wäre der Grenzwert weiter nach rechts verschoben, so gäbe es zwar auch keine FPs, die Gesamtzahl der wahren Aussagen würde sich aber verringern.

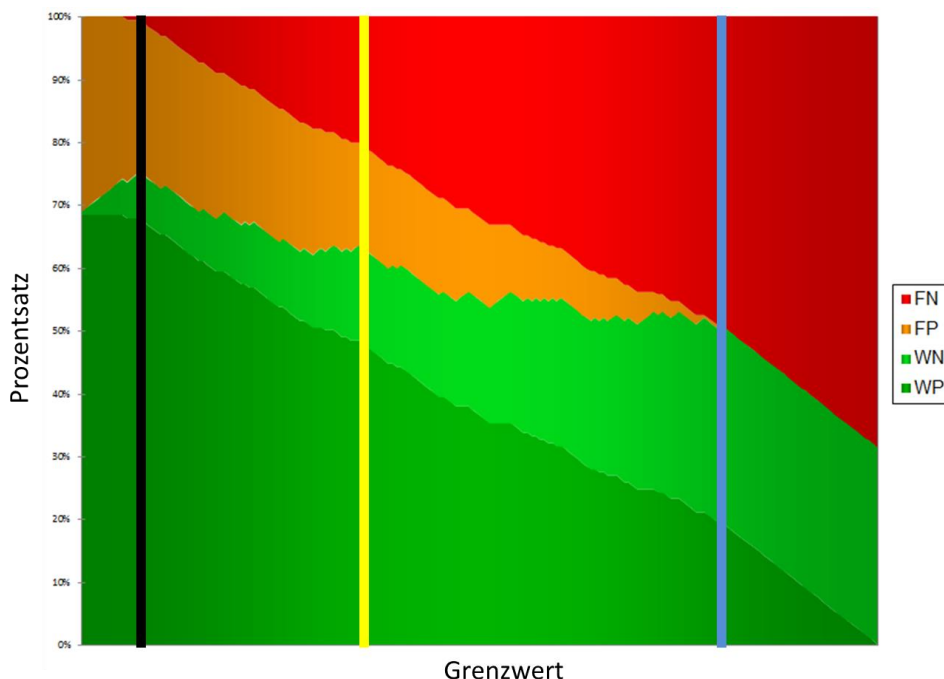


Abbildung 15: Grafische Darstellung der Verteilung von WP, WN, FP und FN als Funktion des Grenzwertes in Form eines gestapelten Flächendiagramms. Mit vertikalen Linien sind exemplarisch 3 denkbare Grenzwerte markiert.

Die in **Abbildung 15** vorgestellte Darstellungsart ist ideal dafür geeignet, auf unkomplizierte Weise für unterschiedliche Szenarien jeweils passende Grenzwerte abzulesen.

2.4 Relevante analytische Techniken

In diesem Unterkapitel werden analytische Techniken vorgestellt, die im Rahmen dieser Arbeit Anwendung gefunden haben

2.4.1 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Dynamische Differenzkalorimetrie ist ein Verfahren der thermischen Analyse. Eine Probe kann kontrolliert geheizt, abgekühlt oder bei einer gewählten Temperatur gehalten werden. Hierbei wird die abgegebene oder aufgenommene Wärmemenge gemessen.

Die zu vermessende Probe wird in einen Tiegel gefüllt. Der befüllte Tiegel und ein identischer aber leerer Behälter werden einem gleichen Temperaturprogramm ausgesetzt. Infolge der Wärmekapazität der Probe sowie endothermer und exothermer Prozesse wie Schmelzen, Verdampfen, Erstarren oder Phasenänderungen fließt die thermische Energie in die oder aus der Probe. Dadurch kommt es zu Temperaturdifferenzen zwischen der Probe und der Referenz. Daraus wird auf den Wärmestrom als Messgröße geschlossen ^[79,80].

2.4.2 Raman-Spektroskopie

Das Grundprinzip der Raman-Spektroskopie beruht auf inelastischer Streuung von monochromatischem Licht an Molekülen, wobei die Probe in der Regel mit einem Laser bestrahlt und somit angeregt wird. Ein großer Teil des gestreuten Lichts ist Rayleigh-Strahlung welche die gleiche Wellenlänge wie das einfallende Licht aufweist, ein relativ kleiner Teil ist die an den Molekülen inelastisch gestreute Strahlung. Diese weicht von der ursprünglichen Wellenlänge ab und wird verwendet um ein Raman-Spektrum zu erstellen. Ist die Frequenz der austretenden Strahlung kleiner als die der einfallenden, so ist diese als Stokes Verschiebung im Raman-Spektrum sichtbar. Sind sie größer, dann ist sie als anti-Stokes Shift sichtbar. Der Anteil von Stokes Verschiebung ist wesentlich größer und die Signale intensiver, weshalb in der konventionellen Raman-Spektroskopie damit gearbeitet wird. Die Brechung des Lichts hängt von der einfallenden Wellenlänge ab, wobei die Polarisierbarkeit der zu untersuchenden Moleküle eine notwendige Bedingung ist um

ein Signal zu erhalten. Beim Spektrum wird dann die Wellenzahl gegen die Intensität aufgetragen. Es lassen sich Schwingungsübergänge von $4000\text{-}10^{-1}\text{ cm}$ messen. Zum Anregen der Probe können Laser verschiedener Wellenlängen verwendet werden, wobei zu beachten ist, dass bei kurzwelliger Strahlung Fluoreszenz auftritt, welche aufgrund der hohen Intensität das eigentliche Signal überlagert. Des Weiteren können kurzwellige Laser die Probe zersetzen. Daher ist es oft sinnvoll mit langwelligeren Lichtquellen mit höherer Intensität zu messen. Mithilfe von Monochromatoren und ähnlichem wird die Raman-Streuung von der Rayleighstreuung getrennt und dann mittels Photomultiplier und Photodiode das Signal erzeugt.

Vergleicht man IR- und Raman-Spektren so ist auffällig, dass bestimmte Gruppen leicht unterschiedliche Wellenzahlen haben, da sie auf anderen Schwingungen beruhen. Oft sind diese beiden Messmethoden komplementär anwendbar, da Stoffe die im Raman-Spektrum starke Signale zeigen in IR schwer messbar sind und andersrum^[81,82].

2.4.3 Röntgendiffraktometrie (XRD)

An geordneten Strukturen wie Kristallen oder Quasikristallen wird die Röntgenstrahlung gebeugt. Beugung tritt allgemein auf, wenn der Abstand der Gitterlinien des Beugungsgitters der Größenordnung der Wellenlänge der eingestrahlten Wellen entspricht. Der Abstand zwischen Atomen in Kristallen ist mit der Wellenlänge von Röntgenstrahlen vergleichbar ($1\text{ pm} - 10\text{ nm}$). Daher wirkt ein Kristall für Röntgenstrahlung wie ein Beugungsgitter.

Die von einzelnen Atomen ausgehenden gebeugten Wellen interferieren miteinander. Ob es dabei zu konstruktiver oder destruktiver Interferenz bei einem festgelegten Winkel kommt, ist vom Abstand der Atome abhängig. Da Kristalle aus periodisch angeordneten Einheiten bestehen, kann eine konstruktive Interferenz nur für ganz bestimmte Winkel auftreten. Ausgehend von diesen Winkeln können mittels Bragg-Gleichung die Abstände bestimmter Netzebenen des Kristalls ermittelt werden. Nach Bragg gilt nämlich:

$$n\lambda = 2d \sin(\theta),$$

wobei n der Grad des untersuchten Maximums von der Mitte aus, λ die Wellenlänge des eingestrahlten Röntgenstrahls und θ der Winkel zur Netzebene unter dem die Strahlung auftritt, sind. Sind die Größen bekannt, so lässt sich d , der Abstand der

Netzebenen, berechnen. Makroskopisch entsteht ein Eindruck, dass die Strahlung unter dem Winkel 2θ reflektiert wird.

Für jedes kristalline Material wird folglich nur bei bestimmten, durch die Kristallstruktur bedingten 2θ Winkeln eine konstruktive Interferenz beobachtet. Das so entstehende charakteristische Muster kann folglich der untersuchten Substanz zugewiesen und in eine Datenbank aufgenommen werden. Eine zu vermessende unbekannte Substanz wird ebenfalls ein Muster hervorrufen, das mit der vorhandenen Datenbank abgeglichen werden kann, um die Probe zu identifizieren^[83,84].

2.4.4 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) ist eine analytische Methode, mit der die chemische Zusammensetzung einer Probe bestimmt werden kann. Die Informationstiefe beträgt im Normalfall wenige Nanometer. Das Funktionsprinzip beruht auf dem äußeren Photoeffekt. Durch elektromagnetische Strahlung werden Photoelektronen aus inneren Schalen der Festkörper (Rumpfelektronen) gelöst. Aus der kinetischen Energie der Photoelektronen kann die Bindungsenergie bestimmt werden. Diese ist für jede Atomart und für jedes Orbital charakteristisch. Der Analysator, der zur Messung verwendet wird, wird so eingestellt, dass nur Elektronen mit bestimmter Energie passieren können. Diese werden mit Hilfe eines Sekundärelektronenvervielfachers detektiert. Es entsteht ein Spektrum, bei dem die Intensität (Zählrate) als Funktion der Bindungsenergie aufgetragen wird. Ausgehend von diesem Spektrum kann die vorliegende Atomart bestimmt werden^[85,86].

2.4.5 Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Bei der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) werden die Atome der Probe durch einen Elektronenstrahl einer bestimmten Energie angeregt. Daraufhin wird Röntgenstrahlung einer für das Element charakteristischen Energie emittiert. Das Auswerten dieser Strahlung ermöglicht Rückschlüsse auf die Zusammensetzung der Probe^[87,88].

2.4.6 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Rasterelektronenmikroskopie (REM) ist ein Verfahren, bei dem das Objekt mit einem Elektronenstrahl abgefahren (gerastert) wird. Die Wechselwirkungen zwischen den

Elektronen und dem Objekt werden ausgewertet und zum Erstellen eines Bildes genutzt.

Der Elektronenstrahl wird mittels Magnetspulen auf einem Punkt auf dem Objekt fokussiert. Die Wechselwirkungen mit der Oberfläche werden registriert und geben die Information zur Beschaffenheit des Objekts. Hierbei wird die Intensität des Signals ausgewertet^[89].

3. Experimentelles

In diesem Kapitel werden die verwendeten und konstruierten Geräte vorgestellt. Außerdem werden die Abläufe der durchgeführten Versuche beschrieben.

3.1 Herstellung der MOX Gassensoren

Es wurde entschieden, die Sensoren auf dem nasschemischen Weg herzustellen. Eine Lösung eines metallorganischen Precursors wird auf das Sensorsubstrat gebracht. Nachdem das Lösemittel verdampft ist, werden die Sensoren auf höhere Temperaturen gebracht, bei denen die Zersetzung des Precursors eintritt. Die flüchtigen Fragmente entweichen, während sich auf dem Sensorsubstrat eine Metalloxidschicht aufbaut.

Zur Herstellung der Zinnoxid Gassensoren wurde ein Zinn basierter metallorganischer Precursor aus der vorhandenen Precursorbibliothek eingesetzt. $\text{Sn}(\text{Py-TFP})_2$ sollte zur SnO_2 Schicht führen. **Abbildung 16** zeigt die Molekül- (a) und Kristallstruktur (b) dieses Precursors^[90]. Die Auswahl dieses Precursors beruhte darauf, dass die Substanz licht-, luft-, und feuchtigkeitsstabil ist (einfache Handhabung im Falle der Übertragung in die industrielle Anwendung) und das resultierende Metalloxid für dessen Empfindlichkeit gegenüber Stickoxiden bekannt ist. Die Stickoxide haben hier eine besondere Bedeutung, weil sie zu den Umsetzungsprodukten der meisten explosionsfähigen Stoffe zählen.

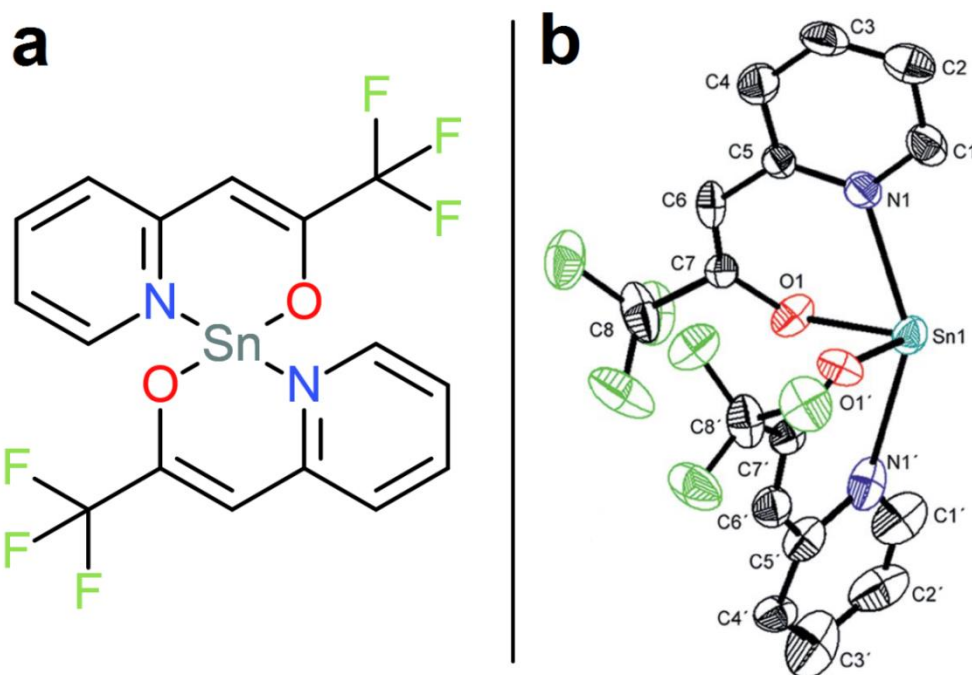


Abbildung 16: Molekül- (a) und Kristallstruktur (b) von $\text{Sn}(\text{Py-TFP})_2$ ^[90].

Als Substrate wurden speziell angefertigte unbeschichtete Gassensoren der Firma UST gewählt. Diese sind wie folgt aufgebaut: an einem TO-39 Sockel ist eine mikrostrukturierte Platte aus Al_2O_3 befestigt (**Abbildung 17**, links). Diese Platte hat die Abmessungen von 2x2,3 mm. Mittig auf dem Substrat befindet sich eine Interdigitalstruktur (grün markiert), die von 3 Seiten mit einer Heizstruktur (rot markiert) umschlossen ist. Beide Strukturen sind aus Platin hergestellt. Die Interdigitalstruktur liegt frei, während der Heizer gegenüber der Umgebung mit einer glasartigen keramischen Schicht geschützt ist (**Abbildung 17**, rechts).

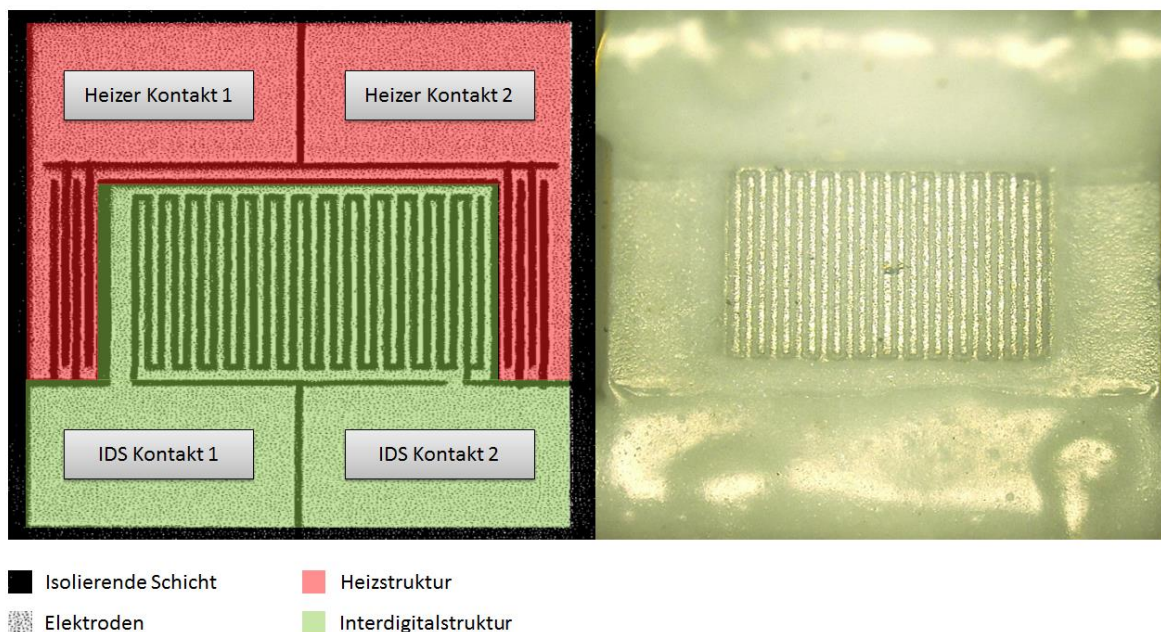


Abbildung 17: Aufbau eines unbeschichteten Sensors der Firma UST. Links ist das Schema zu sehen (Heizer in Rot und die Interdigitalstruktur (IDS) in Grün). Rechts ist eine Abbildung unter 100-facher Vergrößerung dargestellt.

Die Interdigitalstruktur wird mit einem Material der Wahl beschichtet. Befindet sich das halbleitende Material in nichtleitendem Zustand, so ist der an der Interdigitalstruktur gemessene Widerstand unendlich groß. Sobald das Material anfängt Strom zu leiten, kann an der Interdigitalstruktur ein messbarer Widerstand abgelesen werden. Dieser ändert sich mit äußeren Einflüssen und kann mit diesen in Abhängigkeit gebracht und ausgewertet werden.

3.1.1 Beschichten der Sensorsubstrate

Die Sensorsubstrate wurden per „drop casting“ beschichtet. Es wurde eine Mikroliterpipette verwendet, mit der eine Lösung auf die zu beschichtende Oberfläche aufgetropft wurde. Zur Herstellung der Precursor Lösungen wurde Toluol als Lösemittel gewählt. Die Auswahl beruht darauf, dass $\text{Sn}(\text{Py-TFP})_2$ bei der

Herstellung aus Toluol umkristallisiert wird, was darauf hin deutet, dass das Lösen und anschließendes Auskristallisieren die Chemie des Precursors definitiv nicht ändert.

Zum Durchführen der Beschichtungen mittels „drop casting“ wurden laborübliche Mikroliterpipetten der Firma Eppendorf verwendet. Eine typische Eppendorf Pipette ist in **Abbildung 18 a** dargestellt. **Abbildung 18 b** zeigt schematisch den Auftropfprozess. Das Auftropfen erfolgte in Tropfen von 1 μl Volumen.

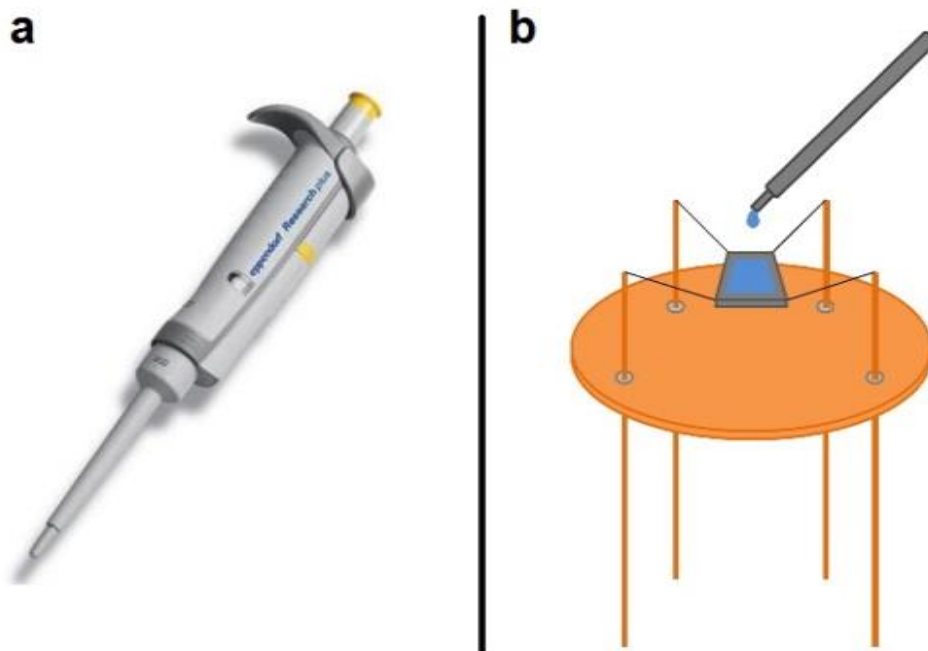


Abbildung 18: Eine laborübliche Mikroliterpipette der Firma Eppendorf (a)^[91] sowie schematische Darstellung des Auftropfens (b).

3.1.2 Kalzinieren der sensorischen Schichten

Im Anschluss an das Beschichten der Sensorsubstrate wurden die entstandenen Schichten bei unterschiedlichen Temperaturen kalziniert. Dazu wurden die eingebauten Heizstrukturen der Sensoren genutzt. Grundsätzlich wurden die hergestellten Sensoren an ein Netzteil mit regelbarer Ausgangsspannung angeschlossen. Beim Anlegen der Spannung haben die Heizstrukturen die Sensorsubstrate auf die entsprechende Temperatur gebracht.

Zum Bestimmen des Zusammenhangs zwischen der angelegten Heizspannung und der daraus resultierenden Temperatur wurde ein nicht beschichteter Sensor vermessen und eine Wertetabelle erstellt (**Abbildung 19**, links). Die Heizspannung wurde von 0,3 auf 3 V in 0,1 V Schritten erhöht, wobei die zu jeder Heizspannung

gehörenden Temperaturwerte mit einem Pt100 Temperaturfühler (Klasse B) abgelesen und notiert wurden. Temperatur wird als Funktion der Heizspannung aufgetragen (**Abbildung 19**, rechts). Lineare Anpassung der Messwerte im Bereich von 1,5 bis 3 V ergab folgende Funktion:

$$f(x) = 146,75929x - 57,86169$$

Hieraus lässt sich die zum Erreichen einer festgelegten Temperatur benötigte Heizspannung berechnen:

$$U = (T + 57,86169) / 146,75929$$

Werden angestrebte Betriebstemperaturen in die Gleichung eingesetzt, so resultieren die zum Erreichen der Temperaturen benötigten Heizspannungen (**Abbildung 19**, links). Diese können dann auf den regelbaren Netzteilen eingestellt werden.

Wertetabelle

U [V]	T [°C]	U [V]	T [°C]
0,3	46,13	1,7	191,73
0,4	50,95	1,8	205,83
0,5	57,03	1,9	220,68
0,6	64,15	2	235,31
0,7	72,30	2,1	249,87
0,8	81,27	2,2	264,56
0,9	91,12	2,3	279,86
1	102,21	2,4	294,54
1,1	113,49	2,5	309,35
1,2	125,33	2,6	323,99
1,3	137,73	2,7	338,53
1,4	151,11	2,8	353,52
1,5	164,36	2,9	367,79
1,6	177,85	3	381,86

$$U = (T + 57,86169) / 146,75929$$

T [°C]	U [V]
500	3,80
600	4,48
700	5,16
800	5,85

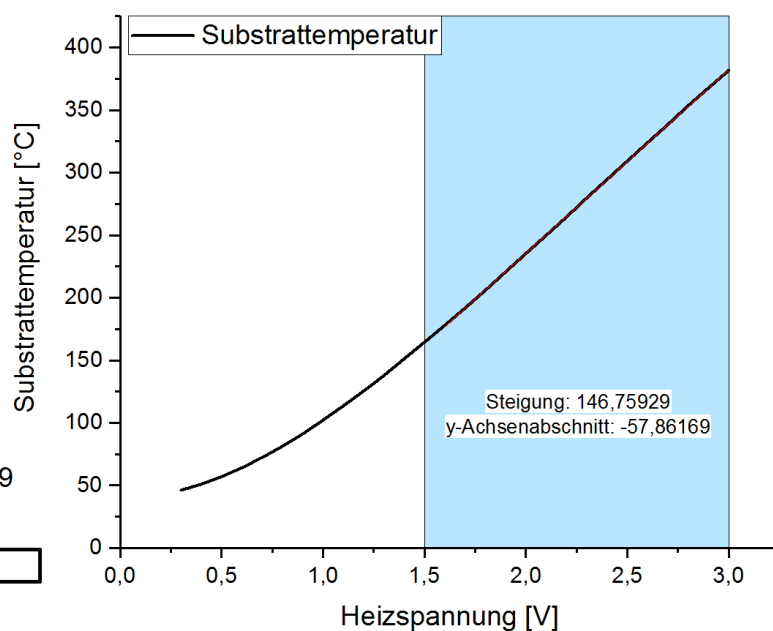


Abbildung 19: Visualisierung der Vorgehensweise zum Einstellen der erwünschten Sensorsubstrattemperatur. Eine experimentell erstellte Wertetabelle (links) liegt der Auftragung der erreichten Temperatur als Funktion der Heizspannung (rechts) zugrunde. Für Heizspannungen über 1,5 V ist eine lineare Anpassung der resultierenden Funktion möglich (blauer Bereich). Die zum Erreichen der gewählten Temperatur benötigte Heizspannung kann folglich mit der maschinell berechneten Funktionsgleichung bestimmt werden.

3.1.3 Vorversuche zur Herstellung von MOX Gassensoren

Um grundsätzlich beurteilen zu können, welche Einstellungen zum Anfertigen der MOX Gassensoren geeignet sind, wurden Vorversuche durchgeführt. Insgesamt wurden 5 Sensoren hergestellt. Dabei wurden sowohl die Konzentrationen der Ausgangslösungen als auch die Parameter des Kalzinierens variiert. **Tabelle 3** fasst die Herstellungsparameter für Sensoren 1-5 zusammen. Die Tropfengröße betrug

durchgehend 1 μl . Nach jedem Zutropfen wurde gewartet, bis das Lösemittel verdampft. Auf diese Art wurde der jeweilige Sensor bis zum vollständigen Verbrauch der Lösung betropft. Anschließend wurde der Behälter mit 0,1 ml Toluol nachgespült. Die Spüllösung wurde auf die gleiche Art auf das Sensorsubstrat getropft.

Tabelle 3: Herstellungsparameter für Sensoren 1-5.

Sensor	$M_{(p)}$ [mg]	$V_{(lm)}$ [ml]	Kalzinierungsparameter
1	1,5	1,3	4,5V (500°C) – 18 h
2	2x 1,3	2x 0,6	2x 4,5V (500°C) – 18 h
3	1,2	0,6	Temperaturprogramm 1
4	1 + 1,2	0,5 + 0,5	2x 3,7V (400°C) – 18 h
5	1,3 + 1,0	0,5 + 0,5	2x 3,7V (400°C) – 18 h

Diejenigen Sensoren, für die in **Tabelle 3** zwei Massen bzw. Volumina angegeben sind (Sensoren 2, 4, 5), wurden in einem Zweischrittverfahren hergestellt. Zuerst erfolgte das Auftropfen der ersten Portion der Lösung. Im Anschluss wurde der jeweilige Sensor entsprechend dem tabellierten Programm geheizt. Darauf folgend wurde die zweite Portion der Lösung auf den Sensor getropft. Schließlich erfolgte das erneute Heizen. Sensoren 1 und 3 wurden in einem Schritt betropft und anschließend geheizt. Zum Kalzinieren der auf Sensor 3 aufgebrachten Schicht wurde ein Temperaturprogramm verwendet, das in **Tabelle 4** zusammengefasst ist.

Tabelle 4: Temperaturprogramm 1 – angewendet zum Herstellen von Sensor 3.

Dauer [h]	U(h) [V]	T [°C]
1	1,1	100
1	1,5	150
0,5	2	200
0,5	2,4	250
0,5	2,8	300
0,5	3,2	350
0,5	3,7	400
0,5	4,1	450
0,5	4,5	500
0,5	4,9	550
18	5,4	600

Nach der Herstellung wurden alle Sensoren nacheinander an das *MOXstick* der Firma *JLM Innovation* angeschlossen. Das *MOXstick* ist ein plug-and-play USB

Interface zum direkten Anschließen der handelsüblichen MOX Gassensoren an einen Computer (**Abbildung 20**). Mitgelieferte Software erlaubt das Ansteuern des Heizers, das Auslesen und Speichern des Sensorsignals und das Variieren des Messbereichs und der weiteren Signalaufnahme- und Verarbeitungsparameter.

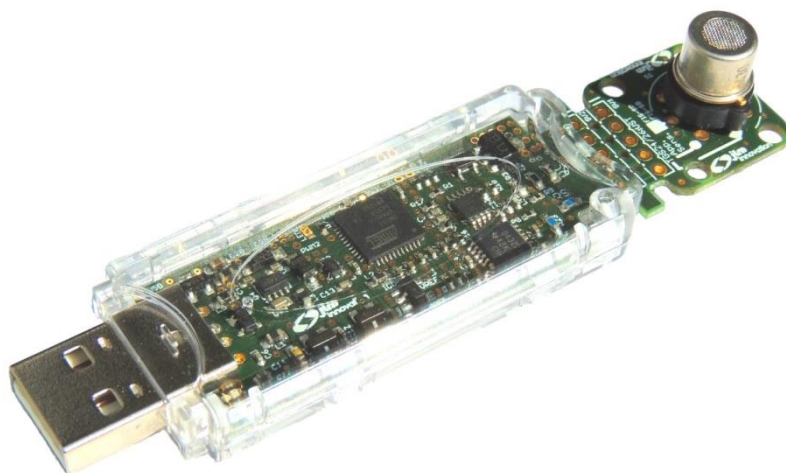


Abbildung 20: MOX-Stick der Firma JLM Innovation – eine Aufnahmevorrichtung für handelsübliche MOX Gassensoren^[92].

Jeder Sensor wurde auf Betriebstemperatur von 250°C gebracht (Heizspannung von 2,4 V) und der Grundwiderstand wurde beobachtet. Anschließend wurde die Antwort auf Aceton überprüft, um beurteilen zu können, ob der jeweilige Sensor auf die Veränderungen der Gasphase reagiert.

3.1.4 Kleinserienanfertigung der MOX Gassensoren

1,5 mg $\text{Sn}(\text{Py-TFP})_2$ wurden in 1 ml Toluol gelöst. Die Lösung wurde mit einer Mikroliterpipette auf die Sensorsubstrate gegeben. Die Tropfengröße betrug 0,5 μl . Nach jedem Tropfen wurde gewartet, bis das Lösemittel verdampft. Nachdem die gesamte Lösung verbraucht wurde, wurde der Sensor mit Hilfe der eingebauten Heizung auf die gewünschte Temperatur gebracht und 18 Stunden geheizt. Im Anschluss wurde dieser Vorgang (das Betropfen und das Heizen) ein weiteres Mal wiederholt. Mit diesem Verfahren wurden 12 Sensoren hergestellt. Alternativ dazu wurden 3 weitere Sensoren produziert, bei denen die angesetzte Lösung in doppelter Menge hergestellt wurde (3 mg Precursor in 2 ml Toluol). Die gesamte Lösung wurde ebenfalls in 0,5 μl großen Tropfen auf den Sensorsubstrat gegeben. Im Anschluss wurden die abgeschiedenen Schichten analog zu den vorher beschriebenen kalziniert, jedoch ohne anschließende Wiederholung des Vorgangs.

Zum Bestimmen der benötigten Heizspannung wurde die in **Kapitel 3.1.2.** vorgestellte Wertetabelle eingesetzt (**Abbildung 19**).

Tabelle 5 fasst Herstellungsparameter für die produzierten Sensoren zusammen:

Tabelle 5: Herstellungsparameter für Sensoren K-1 bis K-15.

Sensorbezeichnung	Menge	Verwendete Lösung	Heizzyklus
K-1, K-2, K-3	3	1x 3 mg in 2 ml Toluol	1x 18 h @ 3,8 V (500°C)
K-4, K-5, K-6	3	2x 1,5 mg in 1 ml Toluol	2x 18 h @ 3,8 V (500°C)
K-7, K-8, K-9	3	2x 1,5 mg in 1 ml Toluol	2x 18 h @ 4,5 V (600°C)
K-10, K-11, K-12	3	2x 1,5 mg in 1 ml Toluol	2x 18 h @ 5,2 V (700°C)
K-13, K-14, K-15	3	2x 1,5 mg in 1 ml Toluol	2x 18 h @ 5,9 V (800°C)

Die hergestellten Sensoren wurden im weiteren Verlauf der Arbeit mit unterschiedlichen Methoden charakterisiert und auf ihre Tauglichkeit zum Detektieren der Explosivstoffe hin untersucht.

3.1.5 Elektrogesponnener MOX Gassensor

Zum Durchführen der Untersuchungen wurde ein elektrogesponnener MOX Gassensor zur Verfügung gestellt. Die sensitive Schicht des Sensors bestand aus polykristallinen Nanodrähten, die ausgehend von metallorganischem Precursor $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_2$ hergestellt worden sind. 1 mmol des Precursors wurde in 10 ml trockenem Ethanol gelöst. Die Lösung wurde mit Poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidon) (PVP) (1.300.000 MW/ Sigma Aldrich) als Trägerpolymer versetzt, um ausreichende Viskosität sicherzustellen. Die Mischung wurde durch Rühren homogenisiert und bei einer Spannung von 10-15 kV elektrogesponnen. Die Distanz zwischen Nadel und Kollektor betrug 10 cm. Die Skizze des verwendeten literaturbekannten Aufbaus ist in **Abbildung 21** dargestellt^[93].

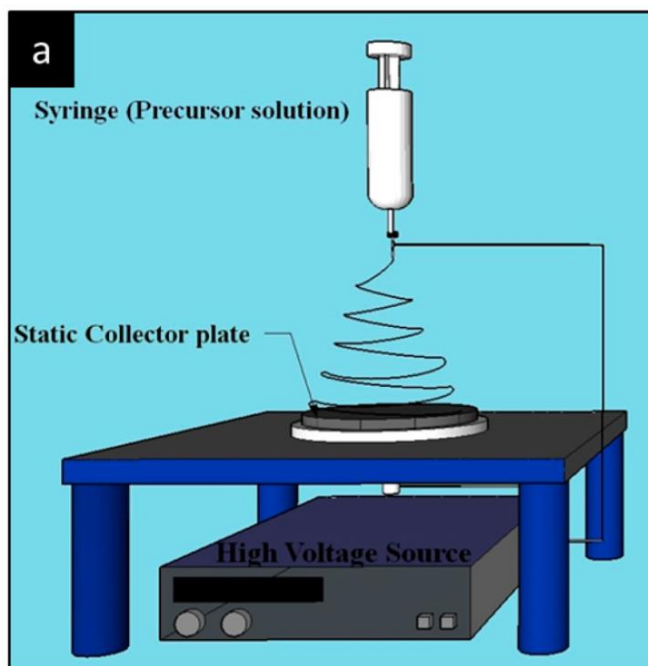


Abbildung 21: Skizze des Aufbaus zum Elektrosponnen verwendeten Aufbaus^[93].

Anschließend wurde die elektrogesponnene Matte bei 700°C 2 Stunden kalziniert. Die resultierenden Nanodrähte wurden zur Ethanol basierten Paste verarbeitet, die auf ein unbeschichtetes Sensorsubstrat (vgl. Kapitel 3.1.1) aufgetragen wurde. Schließlich wurde der hergestellte Sensor für eine Stunde bei 800°C gehalten um das Lösungsmittel und eventuell vorhandene Kohlenstoffverunreinigungen zu beseitigen.

3.2 Einsatz moderner analytischer Methoden zur Untersuchung des Gassensor Herstellungsprozesses

Um den Prozess der Umwandlung des Precursors zum angestrebten Material besser zu verstehen und später besser steuern zu können, wurden zwei moderne analytische Methoden eingesetzt – flash DSC^[94] und Raman Spektroskopie in Kombination mit Widerstandsmessungen an der interdigitalen Struktur des herzustellenden Sensors.

3.2.1 Untersuchungen mittels flash DSC

Um das Verhalten des metallorganischen Precursors $\text{Sn}(\text{Py-TFP})_2$ beim Erhitzen zu erforschen, wurde der *flash DSC* der Firma *Mettler Toledo* eingesetzt. Auch das Material der sensitiven Schicht von hergestellten Sensoren wurde mit derselben Technik untersucht. Der *flash DSC* ist eine Spezialentwicklung, die sich von konventionellem DSC primär in stark abgesenkter Probengröße und den daraus

resultierenden hohen Heiz- und Kühlgeschwindigkeiten unterscheidet. Im flash DSC werden Proben von 10 ng bis 1 µg bearbeitet. Typische Heizraten reichen von 0,5°C/s bis hin zu 40000°C/s. Typische Kühlgeschwindigkeiten liegen im Intervall von -0,1°C/s bis -4000°C/s. Zum Vergleich: bei einem konventionellen DSC schwankt die Probengröße zwischen 10-50 mg^[95] und 3-10 mg^[96]. Die Heizraten liegen in der Regel bei 10-20°C/min^[97]. Der Messbereich des flash DSCs reicht von 5°C oberhalb der Raumtemperatur bis hin zu 500°C. Der Einsatz eines externen Kühlers ermöglicht je nach Modell des letzteren auch tiefere Messtemperaturen (bis -95°C beim Einsatz des 2-stage IntraCoolers).

Die Probenpräparation erfolgt durch das Auftragen eines Partikels auf den Chip Sensor (**Abbildung 22**). Das Partikel der geeigneten Größe wird mit einem feinen Tierhaar gepickt und im Probenbereich des Sensors platziert (**Abbildung 22**, rechts). Dabei hilft das im System integrierte Mikroskop (Leica, 400-fache Vergrößerung), denn weder die Probe noch der Probenbereich ist mit bloßem Auge erkennbar.

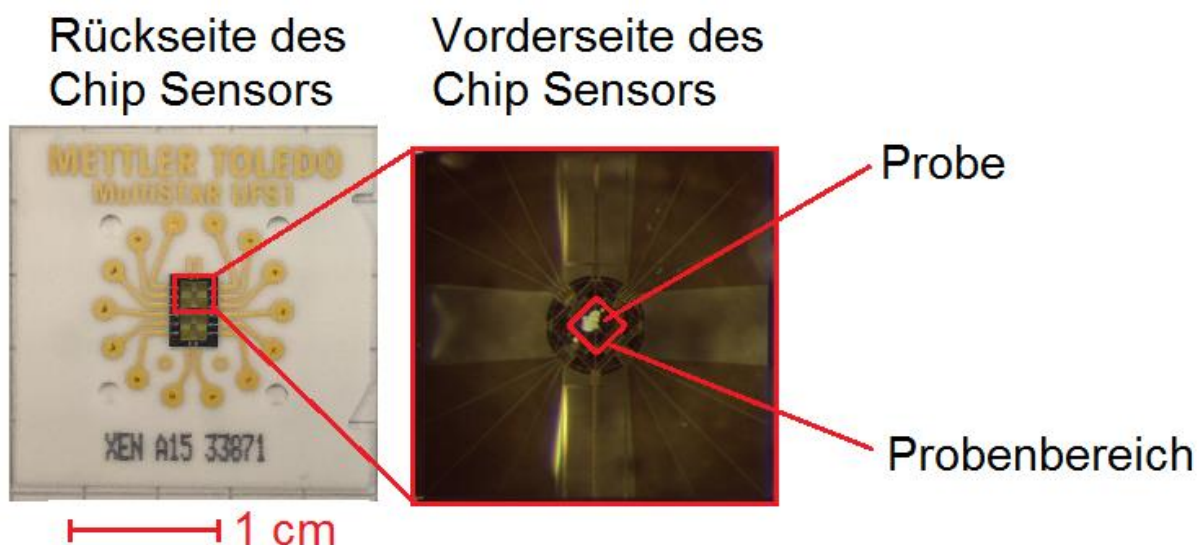


Abbildung 22: Aufbau eines Chip Sensors für flash DSC. Die Probe wird im Probenbereich mittels eines feinen Tierhaars platziert^[98].

Sobald die Probe präpariert ist, wird das gewünschte Temperaturprogramm ausgeführt. Das Programm kann mit Hilfe der mitgelieferten STAR Software geschrieben werden. Einzelne Temperaturschritte können geplant werden, wobei für die dynamischen Schritte die Start- und Endtemperatur, Änderungsgeschwindigkeit der Temperatur sowie die Aufnahmefrequenz der Datenpunkte gewählt werden können. Für isotherme Schritte ist die Verweiltemperatur, Verweilzeit und Aufnahmefrequenz festlegbar. Ein Beispiel des Temperaturprogramms zeigt

Abbildung 23. Segmente 1, 3 und 5 sind isotherme Segmente. Diese werden nach Vorgabe des Herstellers nach jedem dynamischen Schritt, sowie am Anfang des Versuchs eingebaut, damit die Endtemperatur stabilisiert wird. Schritte 2 und 4 sind dynamische Schritte. Im Schritt 2 erfolgt das Heizen der Probe von 25°C auf 500°C mit der Heizrate von 1000 K/s. Schritt 5 stellt das Kühlen der Probe von 500°C auf 25°C dar. Hier liegt die Heizrate bei -1000 K/s. Dies entspricht einer Kühlrate von 1000 K/s. Für die dynamischen Schritte wurden Messfrequenzen von 10 kHz gewählt, während für die isothermen 1 kHz eingestellt wurde.

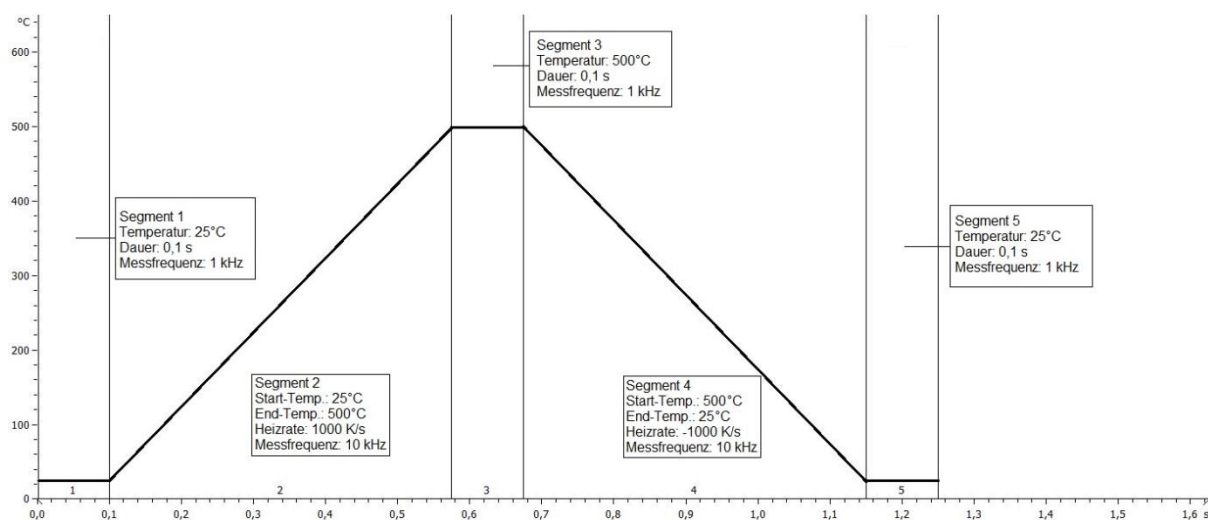


Abbildung 23: Beispielhaftes Temperaturprogramm für eine Untersuchung mit flash DSC.

Um das thermische Verhalten des metallorganischen Precursors $\text{Sn}(\text{Py-TFP})_2$ zu untersuchen wurden folgende Temperaturprogramme konzipiert:

Programm 1 – eine Probe wird im Probenbereich platziert und in einem Lauf auf unterschiedliche Temperaturen gebracht, wobei die Probe nach jedem Schritt wieder auf 25°C abgekühlt wird. **Tabelle 6** fasst die einzelnen Schritte zusammen. Heizschritte sind in rot markiert während Kühl Schritte in blau hervorgehoben sind. Für isotherme Schritte ist die Verweilzeit t in Sekunden angegeben. Bei den dynamischen Schritten ist anstelle der Verweilzeit die Geschwindigkeit der Temperaturänderung v in °C pro Sekunde notiert.

Tabelle 6: Temperaturprogramm 1 – eine Probe wird auf unterschiedliche Endtemperaturen gebracht.

Schritt Nr.	Bezeichnung	T [°C]	t [s]	v [°C/s]	f [kHz]	Schritt Nr.	Bezeichnung	T [°C]	t [s]	v [°C/s]	f [kHz]
1	isotherm	25	0,1		1	20	abkühlen	250 auf 25		-10000	10
2	erhitzen	25 auf 50		10000	10	21	isotherm	25	0,1		1
3	isotherm	50	0,1		1	22	erhitzen	25 auf 300		10000	10
4	abkühlen	50 auf 25		-10000	10	23	isotherm	300	0,1		1
5	isotherm	25	0,1		1	24	abkühlen	300 auf 25		-10000	10
6	erhitzen	25 auf 100		10000	10	25	isotherm	25	0,1		1
7	isotherm	100	0,1		1	26	erhitzen	25 auf 350		10000	10
8	abkühlen	100 auf 25		-10000	10	27	isotherm	350	0,1		1
9	isotherm	25	0,1		1	28	abkühlen	350 auf 25		-10000	10
10	erhitzen	25 auf 150		10000	10	29	isotherm	25	0,1		1
11	isotherm	150	0,1		1	30	erhitzen	25 auf 400		10000	10
12	abkühlen	150 auf 25		-10000	10	31	isotherm	400	0,1		1
13	isotherm	25	0,1		1	32	abkühlen	400 auf 25		-10000	10
14	erhitzen	25 auf 200		10000	10	33	isotherm	25	0,1		1
15	isotherm	200	0,1		1	34	erhitzen	25 auf 450		10000	10
16	abkühlen	200 auf 25		-10000	10	35	isotherm	450	0,1		1
17	isotherm	25	0,1		1	36	abkühlen	450 auf 25		-10000	10
18	erhitzen	25 auf 250		10000	10	37	isotherm	25	0,1		1
19	isotherm	250	0,1		1						

Vor der Untersuchung der Probe wird das Programm mit leerem Chip Sensor gefahren, um Basislinie aufzunehmen. Nach Vermessen jeder Probe wird der Chip Sensor für 5 Minuten auf 450°C zwecks Reinigung erhitzt. Der gesamte Vorgang (Leermessung, Vermessung der Probe und Reinigungslauf) wird 3 Mal, also für 3 Proben, durchgeführt.

Programm 2 – eine Probe wird 10 Mal hintereinander auf die gleiche festgelegte Temperatur gebracht. Vor dem Vermessen jeder Probe wird das entsprechende Temperaturprogramm mit einem leeren Chip Sensor zur Aufnahme der Basislinie ausgeführt. Nach Probenvermessung wird der Chip Sensor zwecks Reinigung für 5 Minuten auf 450°C erhitzt. Der gesamte Vorgang (Leermessung, Vermessung der Probe und Reinigungslauf) wird 3 Mal, also für 3 Proben pro untersuchte Temperatur wiederholt. Die gewählten Temperaturen betragen 250°C, 350°C und 450°C. Folglich werden insgesamt 9 Proben vermessen. **Tabelle 7** fasst die einzelnen Schritte des konzipierten Temperaturprogramms zusammen.

Tabelle 7: Temperaturprogramm 2 – Proben werden jeweils 10 Mal auf die gleiche Endtemperatur gebracht.

Schritt Nr.	Bezeichnung	T [°C]	t [s]	v [°C/s]	f [kHz]
Proben 1-3					
1	isotherm	25	0,1		1
2	erhitzen	25 auf 250		10000	10
3	isotherm	250	0,1		1
4	abkühlen	250 auf 25		-10000	10
5	isotherm	25	0,1		1
Proben 4-6					
1	isotherm	25	0,1		1
2	erhitzen	25 auf 350		10000	10
3	isotherm	350	0,1		1
4	abkühlen	350 auf 25		-10000	10
5	isotherm	25	0,1		1
Proben 7-9					
1	isotherm	25	0,1		1
2	erhitzen	25 auf 450		10000	10
3	isotherm	450	0,1		1
4	abkühlen	450 auf 25		-10000	10
5	isotherm	25	0,1		1

Wie auch bei Programm 1 sind die Heizschritte in Rot und Kühlsschritte – in Blau markiert.

Programm 3 – hier wurde von den Sensoren K-2, K-5, K-8, K-11 und K-14 (vgl. **Tabelle 5**) jeweils eine Probe präpariert und untersucht. Mit einem feinen Tierhaar wurde unter dem Mikroskop ein Agglomerat in passender Größe von der sensitiven Schicht getrennt und auf den Probenbereich des Chip Sensors transferiert. Nach Vermessen wurde das Agglomerat entfernt und der Vorgang für den nächsten MOX Gassensor wiederholt. **Tabelle 8** zeigt das konzipierte Temperaturprogramm. Die Proben wurden 10 Mal hintereinander auf 450°C erhitzt und wieder auf 25°C abgekühlt.

Tabelle 8: Temperaturprogramm 3 – das Material des jeweiligen Sensors wird 10 Mal auf 450°C erhitzt.

Schritt Nr.	Bezeichnung	T [°C]	t [s]	v [°C/s]	f [kHz]
Proben: K-2, K-5, K-8, K-11, K-14					
1	isotherm	25	0,1		1
2	erhitzen	25 auf 450		10000	10
3	isotherm	450	0,1		1
4	abkühlen	450 auf 25		-10000	10
5	isotherm	25	0,1		1

Wie schon oben beschrieben, sind die Heiz- bzw. Kühlsschritte in rot bzw. blau hervorgehoben.

Programm 4 – hier wurde eine dem Programm 3 analoge Schrittabfolge verwendet (**Tabelle 8**). Die Anzahl der Heizvorgänge wurde jedoch auf 5 reduziert. Außerdem

wurde der isotherme Schritt bei tiefer Temperatur (Schritt Nr. 5) auf 5 Sekunden verlängert. Eine Probe des metallorganischen Precursors $\text{Sn}(\text{Py-TFP})_2$ wurde vermessen.

3.2.2 Untersuchungen mittels Raman Spektroskopie

Es wurde ein Versuch unternommen, den Prozess des Kalzinierens einer auf einem Sensor abgeschiedenen Schicht Raman spektroskopisch zu untersuchen. Außerdem, um Aussagen über die Schichtzusammensetzung treffen zu können, wurden die bereits hergestellten Sensoren mittels Raman Spektroskopie untersucht. Zum Durchführen der beschriebenen Versuche wurde das Raman Mikroskop Senterra der Firma Bruker eingesetzt. Bei den Messungen der Sensoren sowie des Precursors wurde mit einem 753nm Laser mit 100mW gearbeitet, da es bei Lasern kürzerer Wellenlänge zu starker Fluoreszenz kommt. Es wurde mit einer Integrationszeit von 5s und 25 Coadditionen gearbeitet.

Jeweils ein Vertreter der 5 hergestellten Kleinserien (vgl. **Tabelle 5**) und ein unbeschichteter Sensor wurden untersucht. **Tabelle 9** gibt Übersicht über die Herstellungsparameter der untersuchten Sensoren.

Tabelle 9: Übersicht der untersuchten Sensoren und deren Herstellungsparameter.

Sensorbezeichnung	Verwendete Lösung	Heizzyklus
K-2	1x 3 mg in 2 ml Toluol	1x 18 h @ 3,8 V (500°C)
K-5	2x 1,5 mg in 1 ml Toluol	2x 18 h @ 3,8 V (500°C)
K-8	2x 1,5 mg in 1 ml Toluol	2x 18 h @ 4,5 V (600°C)
K-11	2x 1,5 mg in 1 ml Toluol	2x 18 h @ 5,2 V (700°C)
K-14	2x 1,5 mg in 1 ml Toluol	2x 18 h @ 5,9 V (800°C)
Leer	-	-

Alle Sensoren wurden bei Raumtemperatur vermessen.

Zusätzlich wurde ein Sensorsubstrat auf die gleiche Art wie Sensor 2 mit Precursorlösung betropft (Sensor K-16). Anschließend wurde Sensor K-16 in einem

Anschlussmodul (Eigenbau) befestigt und im Raman Mikroskop platziert. Das Anschlussmodul erlaubt das Beheizen eines Sensors über den eingebauten Heizer bei gleichzeitigem Spülen der Sensorumgebung mit Spülgas. So können flüchtige Zersetzungsprodukte aus dem Inneren des Mikroskops in die Abluft geleitet werden. Sensor K-16 wurde entsprechend dem in **Abbildung 24** dargestellten Temperaturprogramm zwecks Kalzinierens der abgeschiedenen Schicht geheizt.

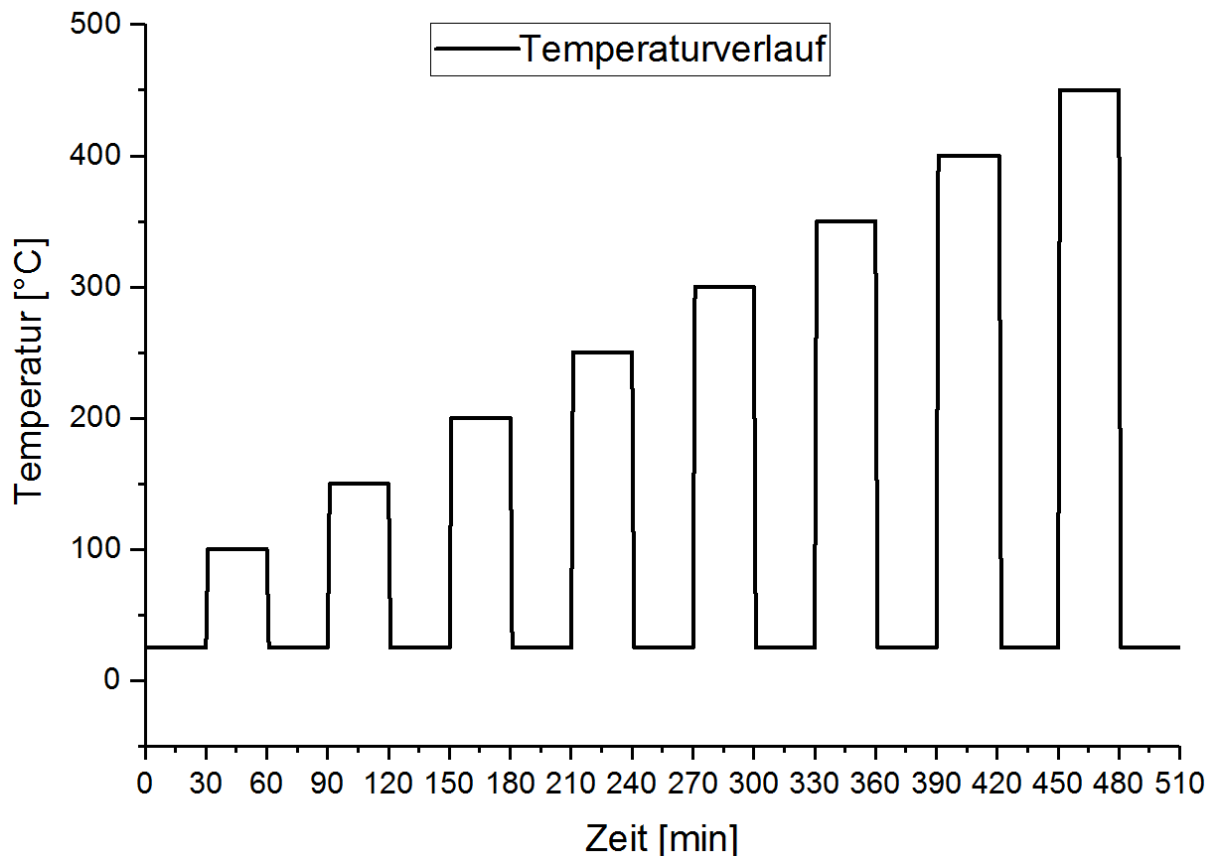


Abbildung 24: Temperaturprogramm zum Heizen von Sensor 16. Die Kalzinierung erfolgte in einem Anschlussmodul im Raman Spektroskop bei gleichzeitiger Aufnahme von Raman Spektren und des Widerstands an der interdigitalen Struktur.

Die Temperaturen von 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400 und 450°C wurden nacheinander angefahren und 30 Minuten gehalten. Zwischen einzelnen Temperaturstufen wurde der Sensor auf Raumtemperatur gebracht und ebenfalls für 30 Minuten bei dieser gehalten.

Über den gesamten Verlauf des Versuchs wurde der Widerstand an der interdigitalen Struktur erfasst (Messfrequenz: 1 Hz). Gleichzeitig wurden Raman Spektren kontinuierlich aufgenommen.

3.3 Charakterisieren der hergestellten MOX Gassensoren

Die Charakterisierung der hergestellten Sensoren erfolgte mit folgenden Methoden:

- Untersuchungen an einer Gasmischanlage
- Untersuchungen mittels Röntgenspektroskopie
- Untersuchungen mittels XPS
- Untersuchungen mittels eines 2D und 3D-Mikroskops
- Untersuchungen mittels REM und EDX

Die Abläufe der Untersuchungen werden in diesem Kapitel beschrieben.

3.3.1 Untersuchungen an der Gasmischanlage

Um das Verhalten der hergestellten MOX Gassensoren beim Kontakt mit reduzierenden und oxidierenden Gasen bei unterschiedlichen Betriebstemperaturen und Konzentrationen der Analyte zu untersuchen, wurde eine Gasmischanlage (GMA) aufgebaut. **Abbildung 25** zeigt den schematischen Aufbau der GMA. CO wurde als Vertreter der reduzierenden und NO₂ – der oxidierenden Gase gewählt. Die verwendeten MFCs sind von Firma MKS hergestellt worden.

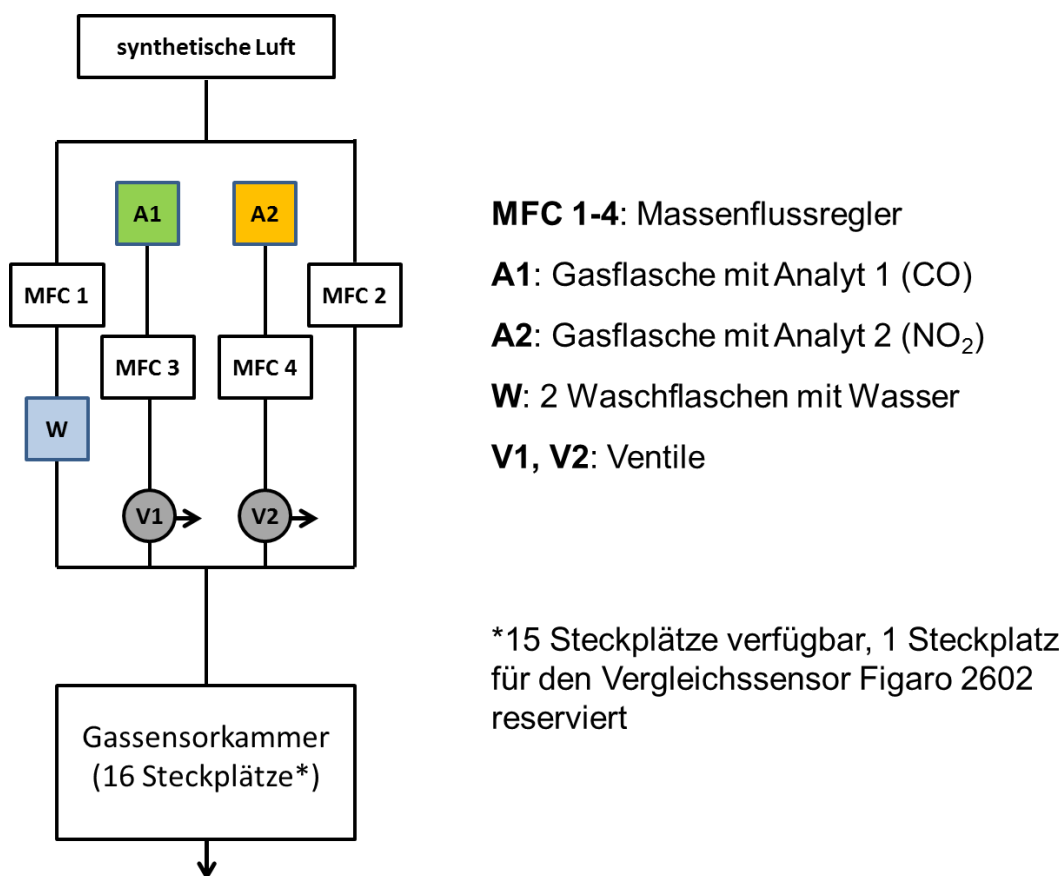


Abbildung 25: Schematischer Aufbau der eingesetzten Gasmischanlage (GMA).

Über Massenflussregler 3 und 4 können die Massenflüsse der Analyte separat geregelt werden. Die Konzentration entspricht hierbei der an der Gasflasche angegebenen. Für die verwendeten Analyte betragen die Konzentrationen 500 ppm für CO bzw. 1000 ppm für NO₂. Um die Konzentrationen zu reduzieren kann über MFC 2 reine synthetische Luft dem Analyten beigemischt werden. Zusätzlich ermöglicht MFC 1 das Beimischen der feuchten synthetischen Luft (rel. Luftfeuchte: 100%). Die feuchte Luft wird über das Durchleiten der trockenen synthetischen Luft durch eine Waschflasche mit H₂O realisiert. Durch das Einstellen der Volumenströme über MFCs 1 und 2 kann die relative Feuchte der gesamten Gasmischung reguliert werden. Ventile 1 und 2 sind eingebaut worden, damit der Weg zwischen Analytenquelle (Gasflasche) und Gassensorkammer relativiert werden kann. Hierbei handelt es sich um Dreiwegventile – bei Bedarf kann das Analyt in die Abluft befördert werden. Die Leitung von der Gasflasche bis zum Ventil wird vor Probenahme mit dem Analyten aus der Flasche gespült. Wenn der Versuch beginnt, wird das entsprechende Ventil aufgemacht und das Analyt muss nur den Weg zwischen dem Ventil und der Gassensorkammer zurücklegen, nicht den deutlich längeren Weg von der Gasflasche zur Gassensorkammer. Alle Gase werden in einer Leitung vereint und zur Gassensorkammer befördert, wo die installierten Gassensoren in Kontakt mit dem Gemisch kommen. Die Gassensorkammer verfügt über 16 Steckplätze für MOX Gassensoren, wobei ein Steckplatz mit einem Vergleichssensor (Figaro 2602) fest belegt ist. Figaro 2602 wurde hier aufgrund seiner universalen Eigenschaften eingesetzt. Dieser Sensor reagiert sowohl auf CO als auch auf NO₂. Diese Tatsache ermöglicht die Verwendung von nur einem Referenzsensor anstelle von zwei. Die Heizer aller Sensoren sind einzeln ansteuerbar, wodurch separate Betriebstemperaturregelung von jedem Sensor ermöglicht wird. Dies wird realisiert, indem jeder Sensor vom Netzteil mit der jeweils benötigten Heizspannung versorgt wird. Die Widerstände der Sensoren werden von Keithley 2700 mit Multiplexkarte 7700 ausgelesen und als Funktion der Zeit gespeichert.

3.3.1.1 Temperaturreihe

Um den Einfluss der Betriebstemperatur auf die sensorischen Eigenschaften der hergestellten Sensoren bewerten zu können, wurde folgender Ablauf konzipiert:

Die Luftfeuchte wurde konstant bei 50% gehalten. Die Konzentration wurde für beide Analyte auf 10 ppm runter geregelt. Der eingestellte Gesamtstrom der Gase betrug 200 sccm. Die einzelnen Schritte wurden einprogrammiert. Die Gesamtabfolge ist in **Tabelle 10** dargestellt. Der nullte Schritt ist das vorgeschaltete Säubern der Sensoren. Die Temperatur wird für 10 Minuten auf 450°C erhöht, damit die eventuellen Verunreinigungen beseitigt werden. Im Anschluss werden Temperaturen von 150°C, 250°C, 350°C und 450°C nacheinander angefahren, wobei bei jeder Temperatur jedes Analyt drei Mal hintereinander vermessen wird. Die weiß markierten Schritte dienen zum Spülen der Gassensorkammer und der Hauptzuleitung zwischen einzelnen Probenahmen. Während der gelb markierten Schritte wird durch die Gassensorkammer weiterhin Luft befördert. Gleichzeitig wird die Verbindung zwischen der benötigten Gasflasche und dem Ventil (vgl. **Abbildung 25**) mit dem Analyten gespült. Während dieser Schritte ist das entsprechende Dreiwegventil so eingestellt, dass der Überschuss an Analyt in die Abluft entweicht. Im Laufe der grün markierten Schritte werden Proben des jeweiligen Analyten genommen. Die Dreiwegventile werden für 10 Minuten so geschaltet, dass das Analyt sich mit Trägergas mischt und in die Gassensorkammer geleitet wird.

Tabelle 10: Gesamtablauf der Temperaturreihe. Regenerationsschritte sind in Weiß, Messschritte in Grün und Spülschritte in Gelb markiert.

Schritt	T [°C]	Gas	t [min]	Schritt	T [°C]	Gas	t [min]	Schritt	T [°C]	Gas	t [min]
0	450	Luft	10	26	250	Luft	180	52	350	NO ₂	10
1	150	Luft	360	27		CO	10	53		NO ₂	10
2		CO	10	28		CO	10	54		Luft	180
3		CO	10	29		Luft	180	55		NO ₂	10
4		Luft	180	30		NO ₂	10	56		NO ₂	10
5		CO	10	31		NO ₂	10	57		Luft	180
6		CO	10	32		Luft	180	58	450	Luft	180
7		Luft	180	33		NO ₂	10	59		CO	10
8		CO	10	34		NO ₂	10	60		CO	10
9		CO	10	35		Luft	180	61		Luft	180
10		Luft	180	36		NO ₂	10	62		CO	10
11		NO ₂	10	37	350	NO ₂	10	63		CO	10
12		NO ₂	10	38		Luft	180	64		Luft	180
13		Luft	180	39		Luft	180	65		CO	10
14		NO ₂	10	40		CO	10	66		CO	10
15		NO ₂	10	41		CO	10	67		Luft	180
16		Luft	180	42		Luft	180	68		NO ₂	10
17		NO ₂	10	43		CO	10	69		NO ₂	10
18		NO ₂	10	44		CO	10	70		Luft	180
19		Luft	180	45		Luft	180	71		NO ₂	10
20	250	Luft	180	46		CO	10	72		NO ₂	10
21		CO	10	47		CO	10	73		Luft	180
22		CO	10	48		Luft	180	74		NO ₂	10
23		Luft	180	49		NO ₂	10	75		NO ₂	10
24		CO	10	50		NO ₂	10	76		Luft	180
25		CO	10	51		Luft	180				

Die Gesamtdauer der Versuchsreihe beträgt 4 Tage. Jedes Analyt wird insgesamt 12 Mal vermessen – 3 Mal bei jeder der 4 untersuchten Betriebstemperaturen. Die Sensorsignale während der vorangehenden Spülphasen können zur Basislinienkorrektur oder zum Extrahieren charakteristischer Merkmale verwendet werden.

3.3.1.2 Konzentrationsreihen

Weiterhin sollte der Einfluss der Analytenkonzentration auf das Verhalten der Sensoren untersucht werden. Es wurde entschieden, die Sensorantwort als Funktion der Analytenkonzentration bei zwei unterschiedlichen Arbeitstemperaturen (250°C und 350°C) zu untersuchen. Die relative Luftfeuchte wurde weiterhin bei 50% gehalten. Auch der Gesamtstrom belief sich wie schon vorher auf 200 sccm.

Analytenkonzentrationen von 1, 5 und 25 ppm wurden untersucht. Vereint mit den Daten aus der Temperaturreihe ergeben sich Konzentrationsreihen von 1, 5, 10 und 25 ppm für Betriebstemperaturen von 250°C und 350°C. **Tabelle 11** zeigt den Gesamtverlauf der Temperaturreihen. Der Verlauf ist für die Betriebstemperatur von 250°C dargestellt. Für 350°C ist die Schrittabfolge identisch. Der nullte Schritt dient, wie schon bei der Temperaturreihe, zum Reinigen der Sensoren – sie werden für 10 Minuten auf die Temperatur von 450°C gebracht. Alle weiteren Schritte erfolgen bei der Betriebstemperatur von 250°C. Weiß markierte Schritte dienen dem Spülen des Systems, die gelb markierten – dem Befüllen der Strecke zwischen der Gasflasche und dem Ventil mit Analyt und die grün markierten – der Probenahme. Zuerst wird NO₂ jeweils 3 Mal bei 3 Konzentrationen vermessen. Dann wird der Vorgang für CO wiederholt.

Tabelle 11: Gesamtablauf der Konzentrationsreihe bei Sensortemperatur von 250°C. Regenerationsschritte sind in Weiß, Messschritte in Grün und Spülschritte in Gelb markiert.

Schritt	c [ppm]	Gas	t [min]	Schritt	c [ppm]	Gas	t [min]	Schritt	c [ppm]	Gas	t [min]
0		Luft	10	19		Luft	120	38		CO	10
1		Luft	120	20		NO ₂	10	39	5	CO	10
2		NO ₂	10	21	25	NO ₂	10	40		Luft	120
3	1	NO ₂	10	22		Luft	120	41		CO	10
4		Luft	120	23		NO ₂	10	42	5	CO	10
5		NO ₂	10	24	25	NO ₂	10	43		Luft	120
6	1	NO ₂	10	25		Luft	120	44		CO	10
7		Luft	120	26		NO ₂	10	45	5	CO	10
8		NO ₂	10	27	25	NO ₂	10	46		Luft	120
9	1	NO ₂	10	28		Luft	120	47		CO	10
10		Luft	120	29		CO	10	48	25	CO	10
11		NO ₂	10	30	1	CO	10	49		Luft	120
12	5	NO ₂	10	31		Luft	120	50		CO	10
13		Luft	120	32		CO	10	51	25	CO	10
14		NO ₂	10	33	1	CO	10	52		Luft	120
15	5	NO ₂	10	34		Luft	120	53		CO	10
16		Luft	120	35		CO	10	54	25	CO	10
17		NO ₂	10	36	1	CO	10	55		Luft	120
18	5	NO ₂	10	37		Luft	120				

Die Gesamtdauer einer Konzentrationsreihe beträgt gerundet 44 Stunden pro Betriebstemperatur. Jedes Analyt wird jeweils drei Mal bei drei unterschiedlichen Konzentrationen vermessen. Auch hier werden die während der Spülvorgänge

akquirierten Daten zur Basislinienkorrektur oder zum Extrahieren der charakteristischen Merkmale verwendet werden.

3.3.2 Untersuchungen mittels Röntgen Spektroskopie

Sensoren 1, 4, 7, 10 und 13 wurden mittels Röntgen Spektroskopie untersucht. Dazu wurde ein Pulverdiffraktometer *StadiMP* der Firma *STOE & Cie GmbH* verwendet. Es wurde im Reflektionssmodus im 2θ Bereich von 10° bis zu 40° gemessen. Eine Molybdän Quelle (Wellenlänge von 0,70930 nm) wurde eingesetzt.

3.3.3 Untersuchungen mittels XPS

Beschichtete Sensorsubstrate der Sensoren 1, 4, 7, 10 und 13 wurden von Sockeln entfernt und mittels XPS untersucht. Es wurde das ESCA M-Probe Spektrometer der Firma Surface Science mit Aluminium Anode als Röntgenquelle (200W Leistung bei 20 mA) verwendet. Sensorsubstrat 1 wurde mit Silberpaste befestigt; die übrigen Sensoren – mit Goldschrauben. Die Größe des Messspots betrug $800\ \mu\text{m}^2$.

3.3.4 Untersuchungen mittels 2D und 3D Mikroskopie

Mikroskop Aufnahmen der Sensoren 2, 5, 8, 11 und 14 sowie des nicht ausgeheizten Sensors (vgl. **Tabelle 5**) wurden mit einem digitalen Mikroskop der Firma *Keyence* erstellt. Es wurde das Objektiv VH-Z100UR verwendet. Jeder der genannten Sensoren wurde bei 100-facher und 500-facher Vergrößerung aufgenommen. Außerdem wurde exemplarisch eine 3D Aufnahme des Sensors 8 angefertigt.

3.3.5 Untersuchungen mittels REM/EDX

Sensoren 2, 5, 8, 11 und 14 wurden mittels Rastermikroskop der Firma JEOL (Modell JSM-6510 untersucht. Das Mikroskop wurde mit Siliziumdrift-detektor INCA x-act der Firma Oxford Instruments ausgestattet.

3.4 Einsatz der MOX Gassensoren zur Detektion von explosionsfähigen Stoffen

In diesem Kapitel werden die entwickelten Aufbauten zur Detektion von Explosivstoffen vorgestellt. Bei allen Aufbauten werden Proben thermisch aktiviert, wobei die Reaktion mit physikalischen Sensoren überwacht wird. Die gasförmigen Reaktionsprodukte werden im Anschluss mittels MOX Gassensoren analysiert. Die vereinten Daten werden unter Anwendung der formulierten Algorithmen ausgewertet. Das Ergebnis der Auswertung ist die Zuordnung der Probe entweder zur Klasse der Explosivstoffe oder die Einstufung als inert. Zusätzlich können in einigen Fällen

Aussagen über die Stoffklasse des Explosivstoffs getroffen werden. Die Entscheidungsalgorithmen sind stark von der Konfiguration des Aufbaus abhängig. Dementsprechend muss für jeden Aufbau ein neuer Algorithmus entwickelt werden. Dieses Problem würde erst bei realisierter industrieller Serienanfertigung wegfallen.

3.4.1 Prototyp zur Detektion von explosionsfähigen Stoffen - Version 1

In der ersten Version des Prototyps wurde das Vereinen der physikalischen Sensoren und der MOX Gassensoren in einem Aufbau angestrebt. Auf diesem Weg wären sowohl Informationen über den Verlauf der Umsetzung des Analyten, als auch Aussagen über die gasförmigen Reaktionsprodukte zugänglich.

3.4.1.1 Mechanischer Aufbau

Die Kernkomponenten des Aufbaus sind zum einen die Reaktionskammer und zum anderen die Gassensorkammer. Die beiden Kammern sind mittels eines elektrisch ansteuerbaren Ventils verbunden. Der gesamte Aufbau ist in **Abbildung 26** dargestellt.

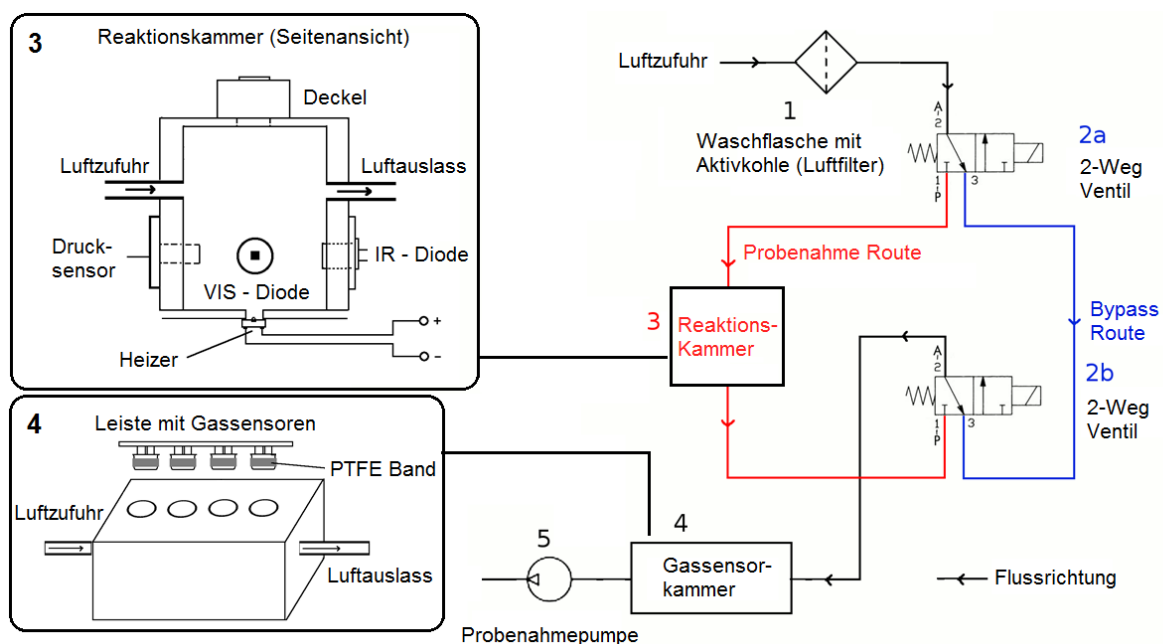


Abbildung 26: Schematischer Aufbau der ersten Version des Prototyps zur Detektion von explosionsfähigen Substanzen.

Die Reaktionskammer (3) ist mit einem Heizer und drei physikalischen Sensoren (IR-Diode, Drucksensor, VIS-Diode) ausgestattet und an zwei Zweiwegventile (2a, 2b) angeschlossen. Die letzten dienen dazu, den Luftstrom entweder durch die Reaktionskammer oder durch einen Bypass zu lenken. Wird die Luft durch die Reaktionskammer geleitet (roter Pfad), erfolgt die Probenentnahme und die

gasförmigen Komponenten können analysiert werden. Sobald der Luftstrom auf den Bypass umgelenkt wird (blauer Pfad) kann die Reaktion in einem geschlossenen Raum ablaufen und die Gassensoren werden gespült. Diese befinden sich in der Gassensorkammer (4). Zum Transport der Umgebungsluft durch den Aufbau wird eine Luftprobenpumpe (5) benutzt (Modell SKC 3755G, Flussrate 2 l / min.). Die eintretende Luft wird mit Hilfe einer mit Aktivkohle gefüllten Waschflasche (1) vorfiltriert.

3.4.1.2 Verwendete Sensoren

Um die bei der Reaktion auftretende elektromagnetische Strahlung zu messen wurden zwei Photodioden verwendet, die gemeinsam den kompletten Bereich zwischen 200 und 1750 nm abdecken. Eine Diode war ein Silizium basierter Detektor (200-1100 nm, Empfindlichkeit von 10V/ μ A) und die andere – eine InGaAs Diode (800-1750 nm, Empfindlichkeit von 10V/ μ A). Beide Dioden wurden von Edmund Optics, USA, hergestellt^[99,100]. Der Druck wurde mit Hilfe von einem Überdrucksensor der Firma Honeywell, USA (Typ 26PCBFA6G, max. Druck 5 psi / 34.47 kPa, Empfindlichkeit von 0.01 mV/Pa)^[101] überwacht. Zur Untersuchung der Gasphase wurden MOX Gassensoren eingesetzt. Die Liste der verwendeten Gassensoren ist aus der **Tabelle 12** ersichtlich. Alle Gassensoren wurden bei der vom Hersteller empfohlenen Heizspannung betrieben.

Tabelle 12: Liste der eingesetzten MOX Gassensoren.

Name	Hersteller	Zielgas	U(h) [V]
ASMLK	Applied Sensors	CH ₄	2,7 ^[102]
UST7333	UST	NO _x	2,5 ^[103]
UST3430	UST	C _n H _m	3,5 ^[104]
Fig2620	Figaro	CO	5,0 ^[105]

3.4.1.3 Eingesetzter Heizer

Um die Probe thermisch zu aktivieren wurden mikrostrukturierte Heizer von Firma CAESAR (Center of Advanced European Studies and Research, Deutschland) verwendet. Eine Vertiefung mit Abmessungen von 1x1x0.4 mm wurde in einem SiO₂-Substrat eingeätzt. Diese Vertiefung wurde zur Aufnahme der Probe verwendet. Auf die Rückseite des Substrats wurde eine Heizstruktur aus Nickel angebracht. Die detaillierte Beschreibung kann der Publikation von Maurer et al. entnommen werden. Die Heizer

wurden als Wegwerfartikel benutzt - jedes Experiment wurde mit einem neuen Heizer durchgeführt.

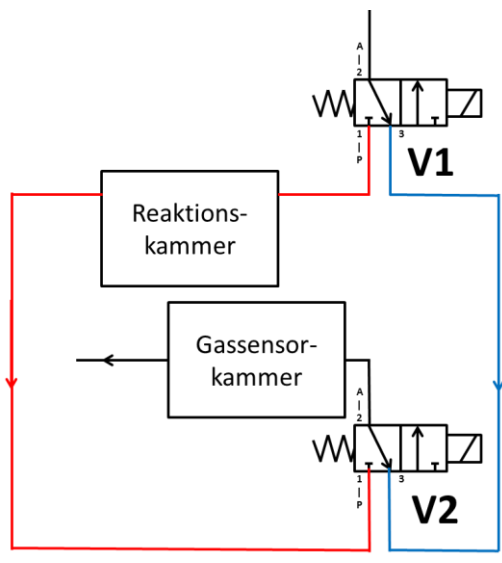
3.4.1.4 Probenvorbereitung

Die Vertiefung in der Mitte des Heizers wurde zur Begrenzung des Maximalvolumens einer Probe genutzt. Dies regulierte indirekt die maximale Masse der Probe. Die Vertiefung wurde immer bis zur Oberkante befüllt was in Probenmasse von 150-400 µg resultierte. Der Hintergrund für solche Vorgehensweise ist folgender: bei dem Betrieb vor Ort wird das Einwiegen jeder einzelnen Probe kompliziert sein und erschwert/verlangsamt die Durchführung der Untersuchung deutlich. Diese Schwierigkeiten sollen auf die vorgeschlagene Art umgangen werden. Um die vor Ort Bedingungen zu simulieren wurde auch auf das Homogenisieren der Probe verzichtet.

3.4.1.5 Ablauf der Versuchsreihen

Von jedem Analyt wurden 10 Proben vermessen. Jede Messung bestand aus einer Vormessung (Bestimmung des Hintergrunds der Reaktionskammer) sowie der Vermessung des jeweiligen Analyts. Nach jeden 10 Messungen (Abschluss der Versuchsreihe) wurde zusätzlich ein Reinigungslauf durchgeführt. Die einzelnen Schritte können der **Tabelle 13** entnommen werden.

Tabelle 13: Gesamtablauf einer mit dem Prototypen Version 1 durchgeführten Versuchsreihe .

			
Schritt Nr.	Route	Zeit [s]	Beschreibung
1	blau	33	Vormessung: Vermessen des Hintergrunds der Reaktionskammer und anschließendes Spülen der MOX

2	rot	30	Gassensoren. Heizer ist aus.
3	blau	30	
4	blau	60	Ermittlung der Basislinie für MOX Gassensoren.
5	blau	3	Vermessung des Analyts mit den physikalischen Sensoren. Der Heizer wird für 1 s eingeschaltet. Beide Photodioden und der Drucksensor messen.
6	rot	300	Vermessung der gasförmigen Reaktionsprodukte mit den MOX Gassensoren.
7	blau	900	Spülen der Gassensorkammer und Wiederherstellung der MOX Gassensoren.
(8)	(rot)	(57600)	Am Ende jeder Versuchsreihe (nach 10. Vermessung des Analyts): Spülen der Reaktionskammer und verlängerte Wiederherstellung der MOX Gassensoren.

Im Schritt 1 wird die Umgebungsluft über die blaue Route (Bypass) 33 s lang geleitet. Danach werden die Ventile für 30 s auf die rote Route umgeschaltet und anschließend für weitere 30 s zurück auf den Bypass. Diese 3 Schritte gehören zu der Vormessung, während der Heizer aus bleibt. Im Schritt 4 wird die Luft für weitere 60 Sekunden über den Bypass geleitet. Die Antwort der MOX Gassensoren bildet die Basislinie. Daraufhin wird der Heizer für 1 s eingeschaltet, was zur Umsetzung des Analyten führt. Die physikalischen Sensoren messen währenddessen und für weitere 2 s (insgesamt 3 s) die Druckänderung, sowie die eventuell emittierte EM-Strahlung. Dadurch, dass der Luftstrom über den Bypass geleitet wird, bleibt die Reaktionskammer im Laufe von diesem Schritt verschlossen. Im Zuge der nächsten Phase (Schritt 6) wird der Weg von der Reaktionskammer zur Gassensorkammer frei geschaltet und die gasförmigen Reaktionsprodukte gelangen in die letztere, wo die Zusammensetzung der Gasphase mit den MOX Gassensoren analysiert wird. Zum Schluss wird die Gassensorkammer nach jeder einzelnen Messung 300 s lang gespült. In dieser Spülphase kann die erneute Beladung der Reaktionskammer mit der nächsten Probe erfolgen. Zusätzlich wird nach jeder zehnten Messung (Ende der Vermessung des jeweiligen Analyts) ein Reinigungsschritt eingebaut im Zuge dessen die Reaktionskammer für 16 Stunden gespült wird.

3.4.2 Prototyp zur Detektion von explosionsfähigen Stoffen - Version 2

In der zweiten Version des Prototyps wurde das Augenmerk auf das Verkürzen der Versuchslaufzeit gelegt. Auch der Heizer wurde komplett überarbeitet, um effizientere Energiezufuhr zu ermöglichen. Des Weiteren wurde die Auswahl der Sensoren überdacht.

3.4.2.1 Mechanischer Aufbau

Auch in der unten beschriebenen Version des Aufbaus ist die Reaktionskammer mit der Gassensorkammer über ein Ventil verbunden. Außerdem hat jede der beiden Kammern eine Luftzu- und abfuhr (ebenfalls mit Ventilen versehen). Der Aufbau ist der **Abbildung 27** zu entnehmen.

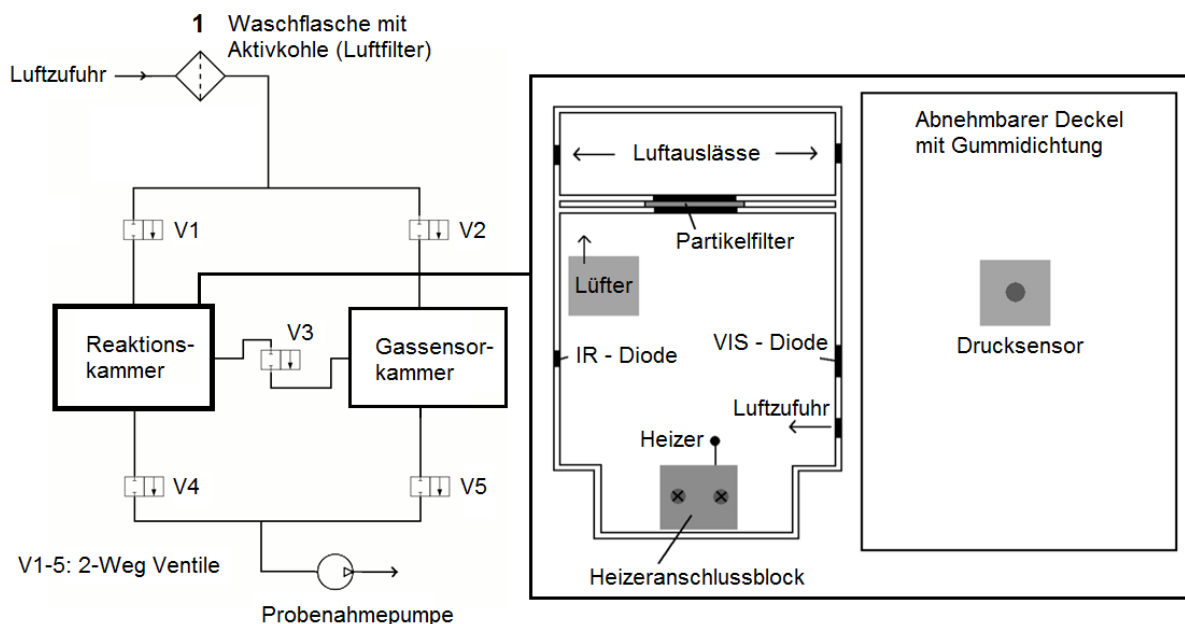


Abbildung 27: Schematischer Aufbau der zweiten Version des Prototyps zur Detektion von explosionsfähigen Substanzen.

Sowohl die Reaktionskammer als auch die Gassensorkammer haben jeweils 3 Ein-/Ausgänge – der eine dient zum Verbinden der beiden Kammern, der andere wird als Zulauf für die Außenluft (Trärgas) benutzt und der dritte – zur Abfuhr der Luft (wird zum Spülen der jeweiligen Kammer eingesetzt). 5 Ventile (V1-5) werden integriert, um unterschiedliche Luftführungswege zu ermöglichen. Der Luftstrom wird durch eine Luftprobenpumpe (Modell SKC 3755G, Flussrate 2 l / min.) erzeugt, wobei die Umgebungsluft über eine mit Aktivkohle befüllte Waschflasche zum Vorfiltrern geleitet wird. Die Gassensorkammer ist eine geschlossene Box, die für die Aufnahme von bis zu 6 MOX Gassensoren ausgelegt ist. Die Reaktionskammer (vgl. **Abbildung 27**, rechts) besteht aus 2 Teilstücken, die über einen Gummidichtungsring miteinander

verschraubt werden. Innerhalb der Kammer befinden sich die Aufnahmevorrichtung für den Heizer, ein 25mm großer Lüfter (Leistungsaufnahme von 150 mW) und ein Partikelfilter, der die beiden Ausgänge (Abluft und Verbindung zur Gassensorkammer) abtrennt und hiermit die Ventile und Schläuche vor Kontaminationen schützt. Der Lüfter dient zum homogenisieren der Gasphase nach gelaufener Reaktion und zum Reduzieren des Totvolumens. Des Weiteren sind 2 Photodioden und ein Drucksensor in die Kammer integriert.

3.4.2.2 Verwendete Sensoren

Insgesamt wurden 9 Sensoren verwendet (**Tabelle 14**). Drei physikalische und sechs MOX Gassensoren wurden insgesamt eingesetzt.

Tabelle 14: Auflistung der eingesetzten Sensoren.

Name	Hersteller		
Drucksensor Epcos AK2 ^[106]	TDK Europe		
VIS Photodiode BPW21R ^[107]	Mouser Electronics		
IR Photodiode PT511-2 ^[108]	Roithner Laser Technik GmbH	Zielgas	U(h) [V]
AS-MLN	Applied Sensors	NO _x	2,3 ^[109]
AS-MLC	Applied Sensors	CO	2,3 ^[110]
AS-MLK	Applied Sensors	CH ₄	2,7 ^[102]
Figaro 2620	Figaro	VOC*	5,0 ^[105]
UST 7333	Umweltsensortechnik GmbH	NO _x	2,5 ^[103]
UST 4333	Umweltsensortechnik GmbH	NH ₃	3,8 ^[111]

*VOC: volatile organic compounds – flüchtige organische Verbindungen

3.4.2.3 Konstruierter Heizer

Der Heizer wurde komplett überarbeitet (**Abbildung 28**). Er besteht aus einem CuNi44 (55% Kupfer, 44% Nickel, 1% Mangan) Draht mit 0,8 mm Durchmesser. Der Draht wird zu einem Konus gewickelt. Der Konus besteht aus 6 Wicklungen mit dem inneren Durchmesser von 1 bis 3 mm. Die Gesamtlänge des eingesetzten Drahtes ist 8 cm mit dem Gesamtwiderstand von 0,1 Ω. Die Betriebsspannung beläuft sich auf 5 V. In der Mitte des gewickelten Heizers wird ein Kupferkonus platziert, der die Untersuchung von Flüssigkeiten erlaubt. Dieser Konus besteht aus 0,1 mm dicken Kupferfolie. Die Temperatur des Heizers wird mittels einer IR Photodiode auf 400°C geregelt.

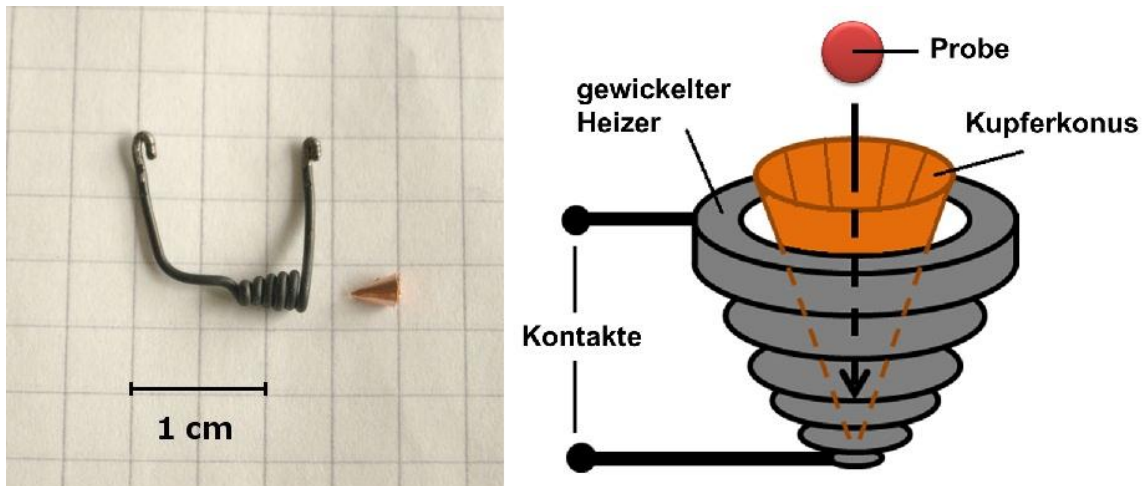


Abbildung 28: Konstruierter Heizer (als Bild (links) und schematisch (rechts)). Ein CuNi44 Draht wird in 6 Windungen gewickelt. In der Mitte wird ein Konus aus Kupferfolie platziert. Feste oder flüssige Probe wird in den Kupferkonus eingeführt.

3.4.2.4 Probenvorbereitung

Ähnlich zur Probenvorbereitung für die Untersuchungen mit dem ersten Aufbau wurde auch hier die Menge des Analyten anhand der Begrenzung des Maximalvolumens realisiert. Hierbei wurde das Volumen des Kupferkonus als Begrenzung verwendet. Für die festen Substanzen wurde der Konus bis zur Oberkante befüllt (resultierend in 0,8 bis 1,2 mg der Testsubstanz). Die flüssigen Proben wurden mit einer Mikroliterpipette eingefüllt. Das Füllvolumen war für flüssige Proben auf 2 µl eingestellt.

3.4.2.5 Ablauf der Versuchsreihen

Tabelle 15 fasst den Versuchsablauf zusammen. Für jeden Schritt sind die Einstellungen für alle 5 Ventile, den Heizer und den Ventilator angegeben. Für die Ventile bedeutet „X“ auf und für den Heizer/den Lüfter – an. Die Dauer jedes Schritts ist in Sekunden angegeben. Hier wird zwischen der Dauer für das Vermessen einer festen bzw. flüssigen Probe unterschieden (getrennt mit einem Schrägstrich), da die flüssigen Proben bedingt durch deren Flüchtigkeit, andere Laufzeiten erfordern.

Tabelle 15: Gesamtablauf einer mit dem Prototypen Version 2 durchgeführten Versuchsreihe.

Schritt Nr.	Einstellungen	Zeit [s] fest/flüssig	Beschreibung														
1	<table><tr><td>V1</td><td>V2</td><td>V3</td><td>V4</td><td>V5</td><td>H</td><td>L</td></tr><tr><td>X</td><td></td><td></td><td>X</td><td></td><td></td><td></td></tr></table>	V1	V2	V3	V4	V5	H	L	X			X				60/1	Spülen der Reaktionskammer
V1	V2	V3	V4	V5	H	L											
X			X														
2	<table><tr><td>V1</td><td>V2</td><td>V3</td><td>V4</td><td>V5</td><td>H</td><td>L</td></tr><tr><td></td><td>X</td><td></td><td></td><td>X</td><td></td><td></td></tr></table>	V1	V2	V3	V4	V5	H	L		X			X			60/1	Spülen der Gassensorkammer
V1	V2	V3	V4	V5	H	L											
	X			X													
3	<table><tr><td>V1</td><td>V2</td><td>V3</td><td>V4</td><td>V5</td><td>H</td><td>L</td></tr><tr><td>X</td><td></td><td>X</td><td></td><td>X</td><td></td><td></td></tr></table>	V1	V2	V3	V4	V5	H	L	X		X		X			1/1	Probenahme (Blindprobe)
V1	V2	V3	V4	V5	H	L											
X		X		X													
4	<table><tr><td>V1</td><td>V2</td><td>V3</td><td>V4</td><td>V5</td><td>H</td><td>L</td></tr><tr><td>X</td><td></td><td></td><td>X</td><td></td><td></td><td></td></tr></table>	V1	V2	V3	V4	V5	H	L	X			X				120/1	Vermessen der Blindprobe
V1	V2	V3	V4	V5	H	L											
X			X														
5	<table><tr><td>V1</td><td>V2</td><td>V3</td><td>V4</td><td>V5</td><td>H</td><td>L</td></tr><tr><td></td><td>X</td><td></td><td></td><td>X</td><td></td><td></td></tr></table>	V1	V2	V3	V4	V5	H	L		X			X			48/1	Spülen der Gassensorkammer
V1	V2	V3	V4	V5	H	L											
	X			X													
6	<table><tr><td>V1</td><td>V2</td><td>V3</td><td>V4</td><td>V5</td><td>H</td><td>L</td></tr><tr><td></td><td>X</td><td></td><td></td><td>X</td><td>X</td><td>X</td></tr></table>	V1	V2	V3	V4	V5	H	L		X			X	X	X	12/12	Thermische Aktivierung der Probe, homogenisieren der Gasphase
V1	V2	V3	V4	V5	H	L											
	X			X	X	X											
7	<table><tr><td>V1</td><td>V2</td><td>V3</td><td>V4</td><td>V5</td><td>H</td><td>L</td></tr><tr><td>X</td><td></td><td>X</td><td></td><td>X</td><td></td><td></td></tr></table>	V1	V2	V3	V4	V5	H	L	X		X		X			1/1	Probenahme
V1	V2	V3	V4	V5	H	L											
X		X		X													
8	<table><tr><td>V1</td><td>V2</td><td>V3</td><td>V4</td><td>V5</td><td>H</td><td>L</td></tr><tr><td>X</td><td></td><td></td><td>X</td><td></td><td></td><td></td></tr></table>	V1	V2	V3	V4	V5	H	L	X			X				120/120	Vermessen der Probe
V1	V2	V3	V4	V5	H	L											
X			X														
9	<table><tr><td>V1</td><td>V2</td><td>V3</td><td>V4</td><td>V5</td><td>H</td><td>L</td></tr><tr><td></td><td>X</td><td>X</td><td>X</td><td></td><td></td><td></td></tr></table>	V1	V2	V3	V4	V5	H	L		X	X	X				380/380	Spülen von beiden Kammern
V1	V2	V3	V4	V5	H	L											
	X	X	X														
10	<table><tr><td>V1</td><td>V2</td><td>V3</td><td>V4</td><td>V5</td><td>H</td><td>L</td></tr><tr><td></td><td>X</td><td></td><td></td><td>X</td><td></td><td></td></tr></table>	V1	V2	V3	V4	V5	H	L		X			X			120/120	Spülen der Gassensorkammer
V1	V2	V3	V4	V5	H	L											
	X			X													

Von jeder untersuchten Substanz werden 25 Proben vermessen. Jeder Versuch beginnt mit dem Spülen der Reaktionskammer (Schritt 1). Schritt 2 dient zum Test auf Funktionstauglichkeit der MOX Gassensoren. Sind die Sensoren intakt, wird im dritten Schritt eine Gasphasenprobe entnommen, um den Hintergrund der Reaktionskammer zu bestimmen. Die Probe wird in diesem Schritt nicht geheizt. Im Schritt 4 bleibt die Gassensorkammer gegenüber der Umgebung verschlossen, damit das Gleichgewicht sich aufbauen kann. Anschließend wird im Schritt 5 die Gassensorkammer mit Umgebungsluft gespült um die Sensoren zurück auf die Basislinie zu bringen. Die Reaktionskammer bleibt in diesem, sowie folgenden Schritt geschlossen. Im Schritt 6 wird die Probe 2 Sekunden lang erhitzt und die Gasphase für weitere 10 Sekunden mit Hilfe des Ventilators homogenisiert. Während des Hochheizens wird die Antwort des Drucksensors, sowie beider Photodioden erfasst. Anschließend erfolgt im Schritt 7 die Entnahme einer Gasphasenprobe, die im Laufe des Schrittes 8 von den MOX Gassensoren in einer geschlossenen Gassensorkammer vermessen wird. Der Luftstrom wird während dessen über die Reaktionskammer geleitet um diese zu spülen. Der folgende Schritt 9 dient zum gleichzeitigen Spülen beider Kammer. Schließlich wird im Schritt 10 dem Benutzer die Möglichkeit gegeben, die Reaktionskammer mit einer neuen Probe zu beladen, während dessen der Luftstrom durch die Gassensorkammer geleitet wird und diese zusätzlich spült.

3.4.3 Simulation realer Einsatzszenarien

Zur Bewertung der Möglichkeiten des entwickelten Aufbaus wurden drei Versuchsreihen durchgeführt, die reale Einsatzszenarien simulieren sollten. Alle drei Reihen wurden im "double blind" Modus vermessen - der Operator wusste nicht, was er vermisst und der Probenhersteller - in welcher Reihenfolge die Proben vermessen werden. Jede der Versuchsreihen bestand aus 10 Proben, die jeweils einmal vermessen wurden - dies sollte die Vorgehensweise bei einer Gepäckstück- oder Personenkontrolle simulieren. In der ersten Reihe waren 5 Proben Inert- und die restlichen 5 - Explosivstoffe. Die zweite Reihe beinhaltete einen Explosivstoff neben 9 inerten Proben. Bei der dritten Reihe waren alle 10 Proben explosionsfähig, allerdings handelte es sich um Explosivstoffe, die mit dem System vorher nie vermessen wurden. **Tabelle 16** fasst die verwendeten Substanzen zusammen.

Tabelle 16: Auflistung der in 3 Versuchsreihen vermessenen Analyte. Explosionsfähige Substanzen sind in Rot hervorgehoben.

	Reihe 1	Reihe 2	Reihe 3
Probe 1	Mehl	Scheuerpulver	Nitrocellulose (nicht stabilisiert)
Probe 2	Backsoda	Zucker	Wetter Roburit B
Probe 3	Ammoniumnitrat	Mehl	Oktol
Probe 4	RDX	Zucker	Zweibasiges Schießpulver
Probe 5	Harnstoff	Scheuerpulver	Plastiksprengstoff auf PETN Basis
Probe 6	Zucker	Zucker	Seismogelit
Probe 7	TNT	RDX	Nobelit 100
Probe 8	PETN	Mehl	1-Amino-2,4,6-Trinitrobenzol
Probe 9	Ascorbinsäure	Zucker	Harnstoffnitrat
Probe 10	Semtex	Mehl	1-Methoxy-2,4,6-Trinitrobenzol

3.4.4 Prototyp zur Detektion von explosionsfähigen Stoffen - Version 3

Die dritte Version des Prototyps sollte die Vorteile der zweiten Version aufweisen. Außerdem sollte eine Möglichkeit realisiert werden, schnell und unkompliziert die hergestellten MOX Gassensoren in den Aufbau integrieren zu können. Dies soll die Bewertung neuer MOX Gassensoren in Hinblick auf deren Eignung zur Explosivstoffdetektion erheblich erleichtern. Zusätzlich sollte die Bedienung und das Einprogrammieren des Versuchsablaufs benutzerfreundlicher gestaltet werden.

3.4.4.1 Mechanischer Aufbau

In Kooperation mit dem Fachbereich Informatik wurde eine dritte Version des Prototyps realisiert. Vom schematischen Aufbau her ist die Version 3 identisch zu Version 2 (vgl. **Abbildung 27**). Nur die Gassensorkammer wurde komplett überarbeitet. Anstatt von fest eingelöteten Sensoren wurden Sockel verwendet, die schnelles Austauschen der MOX Gassensoren erlauben (**Abbildung 29**).

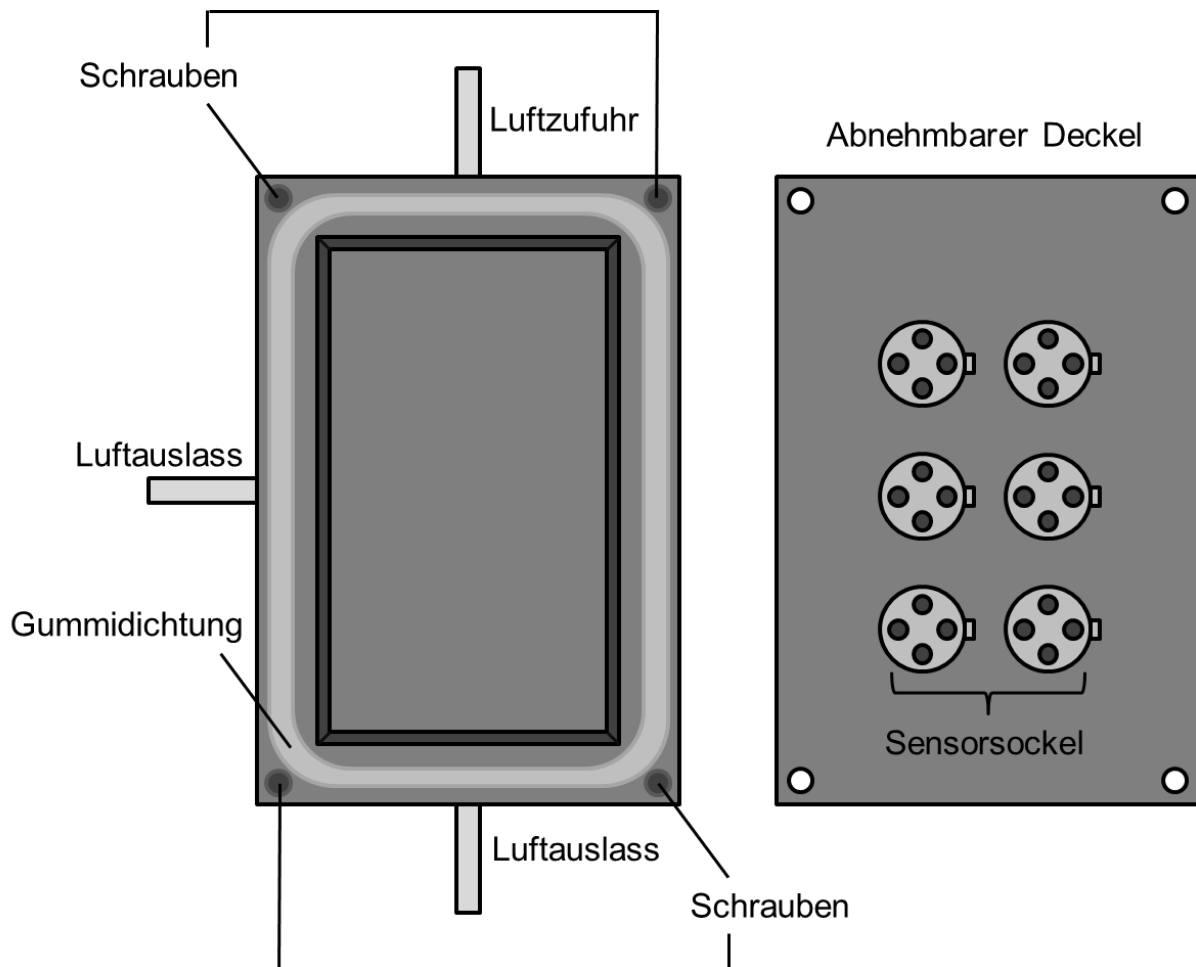


Abbildung 29: Für den Einsatz im Prototyp Version 3 modifizierte Gassensorkammer.

4 Sockel wurden mit den in **Tabelle 17** aufgelisteten Sensoren belegt. Die restlichen 2 Sockel standen für die hergestellten Sensoren zur Verfügung.

Tabelle 17: Eingesetzte industriell gefertigte MOX Sensoren.

Name	Hersteller	Zielgas	U(h) [V]
AS-MLN	Applied Sensors	NO _x	2,3 ^[109]
AS-MLK	Applied Sensors	CH ₄	2,7 ^[102]
UST-7333	UST	NO _x	2,5 ^[103]
UST-5333	UST	NO _x , O ₃	2,5 ^[112]

3.4.4.2 Ablauf der Versuchsreihen

10 Proben von jeder zu untersuchenden Substanz wurden vermessen. Die einzelnen Schritte des Versuchsablaufs sind identisch mit denen, die im **Kapitel 3.4.2.5.** vorgestellt wurden. Lediglich die Dauer wurde bei einigen Schritten verkürzt. **Tabelle 18** fasst den gesamten Ablauf zusammen.

Tabelle 18: Gesamtablauf einer mit dem Prototypen Version 3 durchgeführten Versuchsreihe.

Schritt Nr.	Einstellungen	Zeit [s]	Beschreibung														
1	<table> <tr> <td>V1</td><td>V2</td><td>V3</td><td>V4</td><td>V5</td><td>H</td><td>L</td></tr> <tr> <td>X</td><td></td><td></td><td>X</td><td></td><td></td><td></td></tr> </table>	V1	V2	V3	V4	V5	H	L	X			X				10	Spülen der Reaktionskammer
V1	V2	V3	V4	V5	H	L											
X			X														
2	<table> <tr> <td>V1</td><td>V2</td><td>V3</td><td>V4</td><td>V5</td><td>H</td><td>L</td></tr> <tr> <td></td><td>X</td><td></td><td></td><td>X</td><td></td><td></td></tr> </table>	V1	V2	V3	V4	V5	H	L		X			X			30	Spülen der Gassensorkammer
V1	V2	V3	V4	V5	H	L											
	X			X													
3	<table> <tr> <td>V1</td><td>V2</td><td>V3</td><td>V4</td><td>V5</td><td>H</td><td>L</td></tr> <tr> <td>X</td><td></td><td>X</td><td></td><td>X</td><td></td><td></td></tr> </table>	V1	V2	V3	V4	V5	H	L	X		X		X			1	Probenahme (Blindprobe)
V1	V2	V3	V4	V5	H	L											
X		X		X													
4	<table> <tr> <td>V1</td><td>V2</td><td>V3</td><td>V4</td><td>V5</td><td>H</td><td>L</td></tr> <tr> <td>X</td><td></td><td></td><td>X</td><td></td><td></td><td></td></tr> </table>	V1	V2	V3	V4	V5	H	L	X			X				30	Vermessen der Blindprobe
V1	V2	V3	V4	V5	H	L											
X			X														
5	<table> <tr> <td>V1</td><td>V2</td><td>V3</td><td>V4</td><td>V5</td><td>H</td><td>L</td></tr> <tr> <td></td><td>X</td><td></td><td></td><td>X</td><td></td><td></td></tr> </table>	V1	V2	V3	V4	V5	H	L		X			X			48	Spülen der Gassensorkammer
V1	V2	V3	V4	V5	H	L											
	X			X													
6	<table> <tr> <td>V1</td><td>V2</td><td>V3</td><td>V4</td><td>V5</td><td>H</td><td>L</td></tr> <tr> <td></td><td>X</td><td></td><td></td><td>X</td><td>X</td><td>X</td></tr> </table>	V1	V2	V3	V4	V5	H	L		X			X	X	X	12	Thermische Aktivierung der Probe, homogenisieren der Gasphase
V1	V2	V3	V4	V5	H	L											
	X			X	X	X											
7	<table> <tr> <td>V1</td><td>V2</td><td>V3</td><td>V4</td><td>V5</td><td>H</td><td>L</td></tr> <tr> <td>X</td><td></td><td>X</td><td></td><td>X</td><td></td><td></td></tr> </table>	V1	V2	V3	V4	V5	H	L	X		X		X			1	Probenahme
V1	V2	V3	V4	V5	H	L											
X		X		X													
8	<table> <tr> <td>V1</td><td>V2</td><td>V3</td><td>V4</td><td>V5</td><td>H</td><td>L</td></tr> <tr> <td>X</td><td></td><td></td><td>X</td><td></td><td></td><td></td></tr> </table>	V1	V2	V3	V4	V5	H	L	X			X				30	Vermessen der Probe
V1	V2	V3	V4	V5	H	L											
X			X														
9	<table> <tr> <td>V1</td><td>V2</td><td>V3</td><td>V4</td><td>V5</td><td>H</td><td>L</td></tr> <tr> <td></td><td>X</td><td>X</td><td>X</td><td></td><td></td><td></td></tr> </table>	V1	V2	V3	V4	V5	H	L		X	X	X				360	Spülen von beiden Kammern
V1	V2	V3	V4	V5	H	L											
	X	X	X														
10	<table> <tr> <td>V1</td><td>V2</td><td>V3</td><td>V4</td><td>V5</td><td>H</td><td>L</td></tr> <tr> <td></td><td>X</td><td></td><td></td><td>X</td><td></td><td></td></tr> </table>	V1	V2	V3	V4	V5	H	L		X			X			60	Spülen der Gassensorkammer
V1	V2	V3	V4	V5	H	L											
	X			X													

3.4.4.3 Untersuchung des Einflusses der Betriebstemperatur auf sensorische Eigenschaften der verwendeten MOX Gassensoren

Um das Verhalten der entwickelten Sensoren bei verschiedenen Betriebstemperaturen beurteilen zu können, wurde eine Versuchsreihe aus insgesamt 21 Versuchen durchgeführt. Sieben Betriebstemperaturen (Raumtemperatur (RT), 50°C, 100°C, 150°C, 200°C, 250°C, 300°C) wurden untersucht. Pro Betriebstemperatur wurden 3 Proben von Ammoniumnitrat vermessen. Die zum Erreichen der jeweiligen Betriebstemperatur benötigte Heizspannung wurde der **Abbildung 19 (Kapitel 3.1.2)** entnommen. **Tabelle 19** fasst die untersuchten Betriebstemperaturen und entsprechende Heizspannungen zusammen.

Tabelle 19: Zusammenfassung der untersuchten Betriebstemperaturen und den zugehörigen einzustellenden Heizspannungen.

t [°C]	RT	50	100	150	200	250	300
U [V]	0	0,4	1,0	1,4	1,8	2,1	2,4

Um den Vergleich zu industriell angefertigten MOX Gassensoren zu gewährleisten, wurden die letzten bei Raumtemperatur eingesetzt. Wie auch für Sensoren A-1 und K-6 wurde hier Ammoniumnitrat untersucht. Es wurden 3 Läufe durchgeführt.

3.4.5 Untersuchte Substanzen

Im Laufe der Arbeit wurden insgesamt 33 Substanzen mit drei verschiedenen Aufbauten untersucht. Davon waren 26 Substanzen als energetische Materialien einzustufen. Die restlichen 7 waren inert. **Tabelle 20** verschafft einen Überblick über die untersuchten Substanzen sowie über die Aufbauten mit denen die jeweilige Substanz vermessen wurde.

Tabelle 20: Gesamtaufstellung aller im Laufe der Arbeit untersuchten Substanzen.

Substanz			Aufbau		
Energetische Materialien					
Nummer	Name	Abkürzung	Aufbau 1	Aufbau 2	Aufbau 3
1	Ammoniumnitrat	AN	X	X	X
2	Ammongelit	Amm	X		
3	Hexamethylene triperoxide diamin	HMTD	X	X	X
4	Cyclotrimethylentrinitramin	RDX	X	X	X
5	Cyclotetramethylentetranitramin	HMX	X		
6	Pentaerythritol tetranitrat	PETN	X	X	X
7	Semtex 1A	Sem	X	X	X
8	Triaceton triperoxid	TATP	X	X	X
9	Trinitrophenylmethylnitramin	Tet	X	X	X
10	Treibladungspulver	TLP	X		
11	Schwarzpulver	SP	X		X
12	Trinitrotoluol	TNT	X	X	X
13	Dinitrotoluol	DNT	X	X	
14	Nitroglycerin	NG		X	
15	Etylen glycol dinitrat	EGDN		X	
16	Kaliumchlorat	KClO ₃		X	
17	Nitrocellulose (nicht stabilisiert)	NC		X	
18	Wetter Roburit B	WR-B		X	
19	Oktol	OK		X	
20	Zweibasiges Schießpulver	2BP		X	
21	Plastiksprengstoff auf PETN Basis	PLS		X	

22	Seismogelit	SG		X	
23	Nobelit 100	NOB		X	
24	1-Amino-2,4,6-Trinitrobenzol	1A-TNT		X	
25	Harnstoffnitrat	HN		X	
26	1-Methoxy-2,4,6-Trinitrobenzol	1MO-TNT		X	
	Inertstoffe				
27	Ascorbinsäure	Asc	X	X	
28	Zucker	Zu	X	X	
29	Stärke	St	X		
30	Mehl	Me	X	X	
31	Scheuerepulver	Abr	X	X	
32	Urea	Ur		X	
33	Soda	So		X	

Bis auf die unten angesprochenen wurden alle energetischen Materialien von der Bundeswehr gestellt. TATP wurde nach Matyas und Pachmann^[113] synthetisiert. Ammoniumnitrat, Kaliumchlorat und alle Inertstoffe waren im Labor vorhanden. Nitroglycerin und EGDN wurden von der Universität Pardubize, Tschechische Republik, zu Verfügung gestellt. Die Auswahl der energetischen Materialien wurde so getroffen, dass eine möglichst breite Palette an unterschiedlich empfindlichen und chemisch gebauten Stoffen und Klassen abgedeckt wurde. Als Inertstoffe wurden diejenigen Substanzen gewählt, die entweder optisch den energetischen Materialien ähneln oder aber als Interferenzen agieren können.

3.5 Statistische Methoden

Zum Durchführen der Hauptkomponentenanalyse und Erstellen der Grenzoptimierungskurven wurde ein MS Excel Add-on „XLSTAT“ benutzt.

Die für die Hauptkomponentenanalyse benötigten Merkmale wurden extrahiert und in einer Liste zusammengefasst. Die Liste wurde als Grundlage für die automatischen Berechnungen von XLSTAT benutzt. Die Liste muss so aufgebaut werden, dass in

Zeilen die jeweiligen Proben stehen und in Spalten – die Merkmale. Die erste Spalte muss die Bezeichnungen der Proben beinhalten. **Tabelle 21** zeigt eine geeignete Eintragung.

Tabelle 21: Beispiel für eine zum Durchführen einer PCA geeignete Eintragung der Merkmale.

Name	Merkmal 1 [a.u.]	Merkmal 2 [a.u.]	Merkmal 3 [a.u.]
TNT	0	5	3
RDX	1	0	3
PETN	1	3	1

Zum Erstellen einer Grenzoptimierungskurve (ROC-Kurve) müssen die Daten anders eingetragen werden. Hier wird anhand von nur einem Merkmal unterschieden. Das Kriterium, wonach unterschieden werden soll, ist für jeden Datenpunkt entweder erfüllt (1) oder nicht erfüllt (0). Folglich sieht eine geeignete Wertetabelle wie **Tabelle 22** aus.

Tabelle 22: Beispiel für eine zum Erstellen einer ROC-Kurve geeignete Eintragung der Merkmale.

Kriterium erfüllt?	Merkmal 1 [a.u.]
0	5
1	11
0	9
1	13

Nach richtiger Aufbereitung der Daten wird die anzuwendende statistische Methode gewählt. Daraufhin erscheint ein Dialog, in dem der Benutzer die relevanten Bereiche angeben soll.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1 Herstellung der MOX Gassensoren

Um Möglichkeiten der schnellen und unkomplizierten Herstellung von MOX Gassensoren ausgehend von einer Precursorbibliothek zu untersuchen, wurde ein metallorganischer Precursor $\text{Sn}(\text{Py-TFP})_2$ gewählt (vgl. **Abbildung 16**) und aus der Lösung per „drop casting“ auf die Interdigitalstrukturen der Sensorsubstrate aufgebracht. Die Gründe für die Auswahl dieses speziellen Precursors sind zum einen dessen Luft- und Feuchtigkeitsstabilität und zum anderen die Art des bei der Zersetzung resultierenden Halbleitermaterials. Im Falle des Einsatzes von $\text{Sn}(\text{Py-TFP})_2$ ist mit dem Entstehen von SnO_2 zu rechnen (für analoge Precursor wurde bei thermischer Zersetzung SnO_2 als Produkt beobachtet). Es entstand wider Erwarten kein elementares Zinn. Folglich war davon auszugehen, dass für diese Art der Precursor, zumindest bei der Umsetzung via CVD, es nicht zu der Disproportionierung von Sn(II) zu Sn(IV) und Sn(0) kommt^[114]. Dieses Halbleitermaterial ist dafür bekannt, für die Detektion von Stickoxiden gut geeignet zu sein, welche zu den Hauptzersetzungsprodukten überwiegender Anzahl der Explosivstoffe zählen. Anschließend wurden die beschichteten Sensorsubstrate mit Hilfe der eingebauten Heizer unter variablen Bedingungen geheizt um später den Einfluss der Kalzinierungstemperatur auf die sensorischen Eigenschaften der Schichten zu untersuchen. Der Kalzinierungsprozess sollte die Zersetzung des abgeschiedenen Precursors zum Halbleitermaterial hervorrufen, wobei die flüchtigen Bruchstücke dem System über die Gasphase entweichen.

Die besten Ergebnisse wurden bei 2-schritt Beschichtungsprozessen erzielt. Die Sensoren, die in einem Schritt beschichtet wurden, zeigten schlechte bis gar keine Antwort auf das Angebot eines Analyten. Vermutlich weist die Schicht, die nach dem ersten Kalzinierungsschritt entsteht einen niedrigen Bedeckungsgrad auf und die Elektronen können nicht zwischen einzelne Körner wandern. Beim zweiten Betropfen und anschließenden Kalzinieren entsteht eine kontinuierliche Schicht, welche die Beweglichkeit der Ladungsträger ermöglicht. Es wurde auch gezeigt, dass das Kalzinieren nach einem Temperaturprogramm keine Vorteile mit sich bringt. Die Sensoren können problemlos direkt auf die gewünschte Kalzinierungstemperatur gebracht werden.

4.2 Bewertung des Einsatzes moderner analytischer Methoden zur Untersuchung des Gassensor Herstellungsprozesses

4.2.1 Charakterisieren mittels flash DSC^[unpub.]

Um das thermische Verhalten des Precursors zu untersuchen, wurden Proben von $\text{Sn}(\text{Py-TFP})_2$ mittels flash DSC untersucht. Zuerst wurde das Verhalten bei unterschiedlichen Temperaturen studiert. Dazu wurde ein Temperaturprogramm konzipiert, bei dem die Probe in 50°C Schritten auf Temperaturen von 100°C bis 450°C geheizt wurde. Nach Erreichen jeder zu untersuchenden Temperatur wurde die Probe auf Raumtemperatur gekühlt. Folglich konnte für jede Probe das Verhalten beim Erhitzen ausgehend von Raumtemperatur bis hin zu festgelegter Obergrenze studiert werden (vgl. Temperaturprogramm 1, **Kapitel 3.2.2.**).

Zuerst wurde eine Leermessung zur Aufnahme der Basislinie durchgeführt. Die aufgenommene/abgegebene Leistung wurde als Funktion der Probertemperatur aufgetragen. **Abbildung 30** zeigt die resultierenden Kurven für Heizvorgänge RT auf 100°C; RT auf 150°C; RT auf 200°C; RT auf 250°C; RT auf 300°C; RT auf 350°C; RT auf 400°C und RT auf 450°C. Übersichtshalber werden in der Legende nicht die einzelnen Farben entschlüsselt, sondern lediglich die Endpunkte der jeweiligen Leistungsaufnahmekurven (1-8). Das thermische Verhalten des Chip Sensor Materials bleibt von der Endtemperatur unbeeinflusst. Die Legende in **Abbildung 30** gilt auch für **Abbildung 31** bis **Abbildung 33**, wurde aber bei den letzten zwecks besserer Übersichtlichkeit ausgelassen.

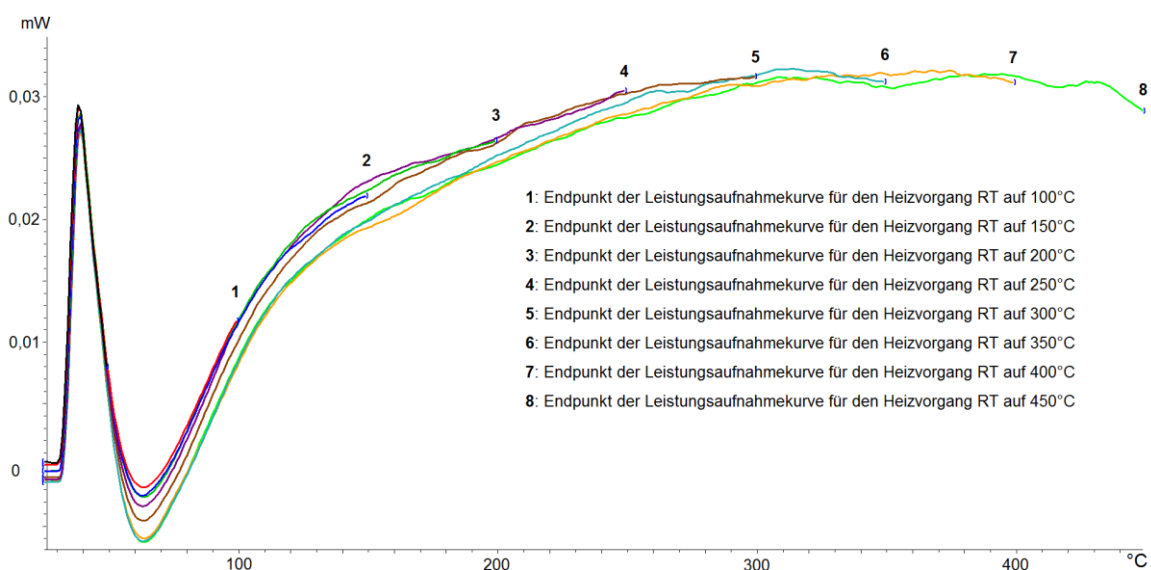


Abbildung 30: Verlauf der Leistungsaufnahme eines unbeladenen Chip Sensors (Aufnahme von Basislinien). 8 Messläufe sind überlagert dargestellt. Einzelne Messläufe unterscheiden sich in erreichter Endtemperatur.

Im Anschluss wurde die erste Probe des Precursors vermessen. Die entstandenen Graphen wurden zusammen mit Graphen der Leermessung in einem Diagramm dargestellt (**Abbildung 31**). Im Vergleich mit der Probenvermessung ist der Betrag der bei der Leermessung abgegebenen/aufgenommenen Leistung verschwindend gering. Beim Erhitzen der Probe auf 100°C, 150°C und 200°C ist das thermische Verhalten annähernd gleich. Wird die Probe stärker erhitzt, kommt es anscheinend zum Schmelzen und Verdampfen des Precursors. Der beobachtete Vorgang ist endotherm (Leistung und hiermit Energie fließt in die Probe). Bei jedem weiteren Erhitzen verringert sich der Betrag an aufgenommener Leistung. Dies deutet darauf hin, dass bei höheren Temperaturen die thermischen Eigenschaften des Materials und hiermit seine Oberflächenchemie sich ändern. Eine andere mögliche Erklärung wäre die Verringerung der Probenmenge – ein Teil der Probe könnte bei jedem Heizvorgang verdampfen, sodass bei dem folgenden Heizvorgang weniger Substanz zur Leistungsaufnahme zur Verfügung steht.

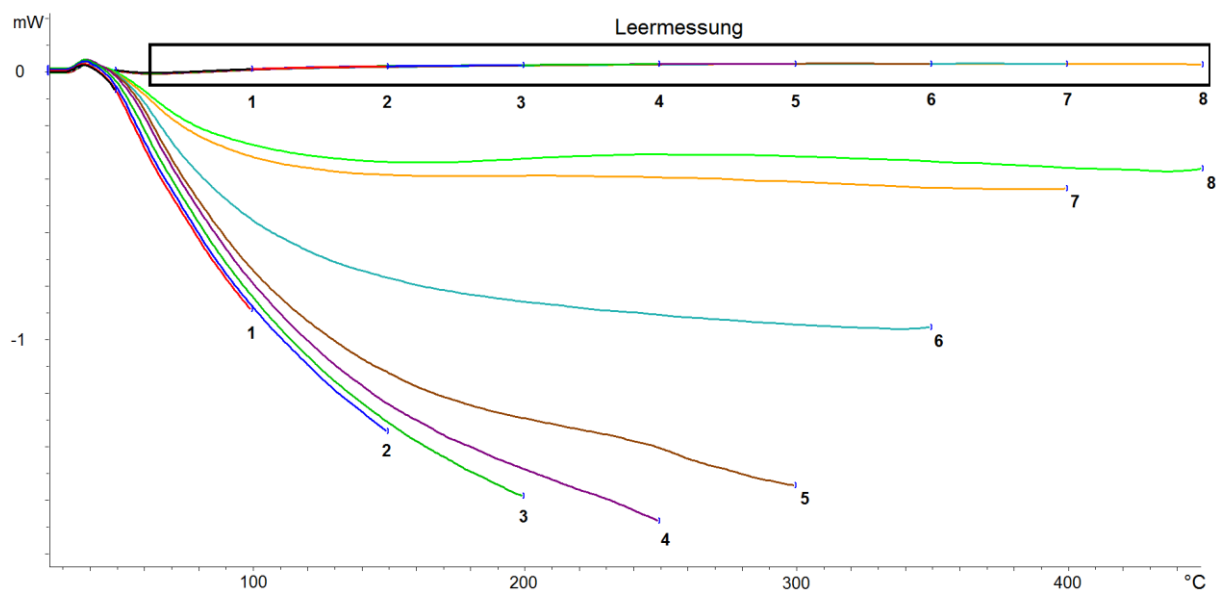


Abbildung 31: Verlauf der Leistungsaufnahme der ersten Probe. Acht Messläufe für die Probe und 8 Messläufe des unbeladenen Chip Sensors (schwarzer Kasten) sind dargestellt.

Um zu überprüfen, welche Erklärung der wahren Situation entspricht, wurde nach dem Vermessen der Probe und dem Ausheizen des Chip Sensors eine weitere Leermessung durchgeführt. Sollte die Leermessung ein ähnliches Ergebnis liefern, wie in **Abbildung 30** dargestellt, so würde das bedeuten, der Chip Sensor ist wieder leer (der Precursor ist rückstandslos verdampft). Die entstandenen Graphen sind in **Abbildung 32** dargestellt. Das thermische Verhalten entspricht nicht dem Verhalten

eines leeren Chip Sensors. Folglich muss sich ein Produkt der thermischen Zersetzung des Precursors auf der Oberfläche befinden.

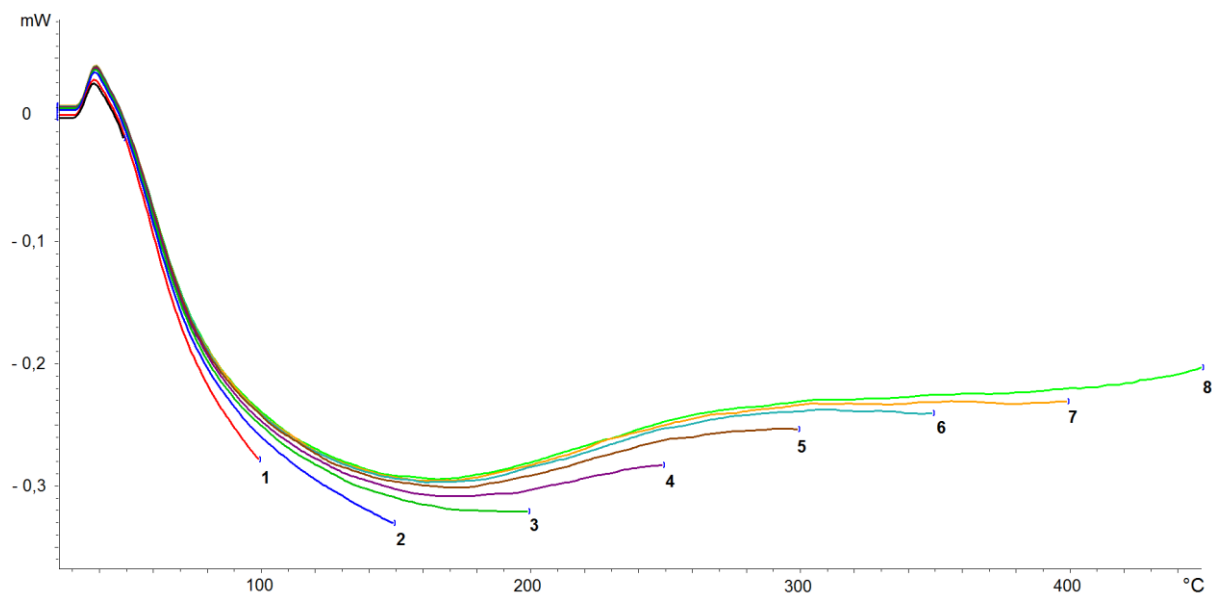


Abbildung 32: Verlauf der Leistungsaufnahme eines gebrauchten Chip Sensors. 8 Messläufe sind überlagert dargestellt. Einzelne Messläufe unterscheiden sich in erreichter Endtemperatur.

Die gewonnenen Erkenntnisse haben gezeigt, dass der Sensor Chip nur bei erstem Verwenden leer ist. Jedes weitere Analysenergebnis wird durch das auf der Oberfläche zurückgebliebene SnO_2 beeinflusst (die Probe wird nicht mehr direkt auf die Chip Sensor Oberfläche platziert, sondern auf dem zurückgebliebenen SnO_2 , wodurch die Energieeinkopplung in die Probe sich ändert). Folglich muss jede Messung basislinienkorrigiert werden. Hierzu soll vor jeder Messung eine Leermessung durchgeführt werden, so dass die Basislinie des entsprechenden Heizvorgangs von der eigentlichen Messung abgezogen werden kann (um den Leistungsverlauf beim Erhitzen von RT auf 300°C zu korrigieren, wird der Verlauf der Leermessung bis 300°C subtrahiert). Diese Vorgehensweise wurde auf Proben 1 bis 3 angewendet. Die Graphen sind in **Abbildung 33** dargestellt.

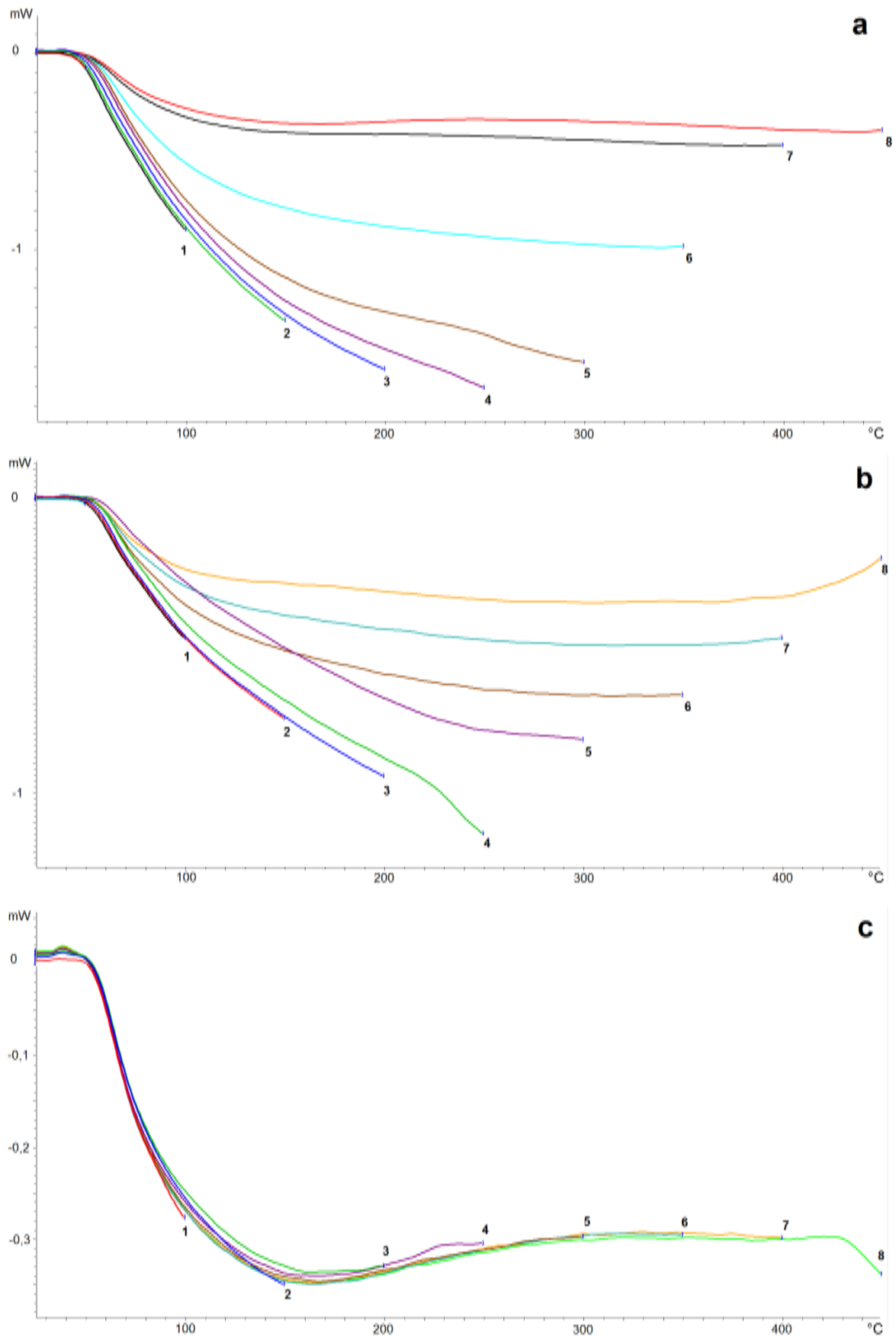


Abbildung 33: Basislinienkorrigierte Verläufe der Leistungsaufnahme der Proben 1 (a), 2 (b) und 3 (c). Für jede Probe sind 8 Messläufe überlagert dargestellt. Einzelne Messläufe unterscheiden sich in erreichter Endtemperatur.

Das Verhalten für Proben 1 und 2 ist vergleichbar und spricht für das Zersetzen des Precursors zum Produkt. Das Verhalten der Probe 3 ähnelt einer Hintergrundmessung für einen gebrauchten Chip Sensor (vgl. **Abbildung 32**). Mit hoher Wahrscheinlichkeit ist Probe 3 bei einem der ersten drei Heizschritte aus dem Messbereich verrutscht. Der Grund dafür könnte eine aufgetretene Vibration des Geräts oder eine schlechte Haftung am bereits umgesetzten Precursor aus der vorherigen Messung sein.

Eine weitere Versuchsreihe wurde konzipiert, um das Verhalten des Precursors bei höheren Temperaturen (250°C, 350°C, 450°C) genauer zu studieren. Hierzu wurden für jede Temperatur 3 Proben jeweils 10 Mal von RT auf die gewünschte Temperatur erhitzt (vgl. Temperaturprogramm 2, **Kapitel 3.2.2.**). Für diese Untersuchungen wurde ein neuer Sensor Chip eingesetzt. Folglich war es zu erwarten, dass das thermische Verhalten bei der Leermessung, die mit frisch eingesetztem Chip Sensor durchgeführt wurde, sich von folgenden Leermessungen unterscheidet. **Abbildung 34** zeigt einen Vergleich zwischen der Leermessung mit einem frischen Chip Sensor (a) und einer, bei der der Sensor bereits in Verwendung gewesen ist (b). Bei frischem Chip Sensor übersteigt die aufgenommene Leistung nicht den Betrag von 0,25 mW. Bei einem „gebrauchten“ Chip Sensor erfolgt eine Leistungsaufnahme von fast 0,8 mW. Dies ist wie auch bei vorherigen Untersuchungen auf die Anwesenheit von Precursor Zersetzungsprodukten auf der Chip Sensor Oberfläche zurückzuführen. Außerdem zeigt die **Abbildung 34 (b)**, dass bei dem ersten der 10 Durchläufe die Leistungsaufnahme höher ist, als für übrige 9. Eine mögliche Erklärung hierfür wäre die kurze Verweildauer auf Raumtemperatur zwischen einzelnen Messungen. Es ist unklar, wie genau die Temperaturmessung der Probe erfolgt. Es ist nicht auszuschließen, dass das System die Temperatur des Chip Sensors vermisst und davon ausgeht, dass die Probe die gleiche Temperatur aufweist. Bei kurzer Verweildauer auf RT kann es durchaus sein, dass der zweite Heizvorgang eintritt, bevor die Probe tatsächlich auf Raumtemperatur abgekühlt ist. Folglich würde sich der erste Durchlauf auf eine kalte Probe beziehen, während jeder nächste – auf eine Probe unbestimmter, höherer Temperatur. Dadurch wäre auch die Leistungsaufnahme für Lauf 1 größer als für die übrigen Läufe.

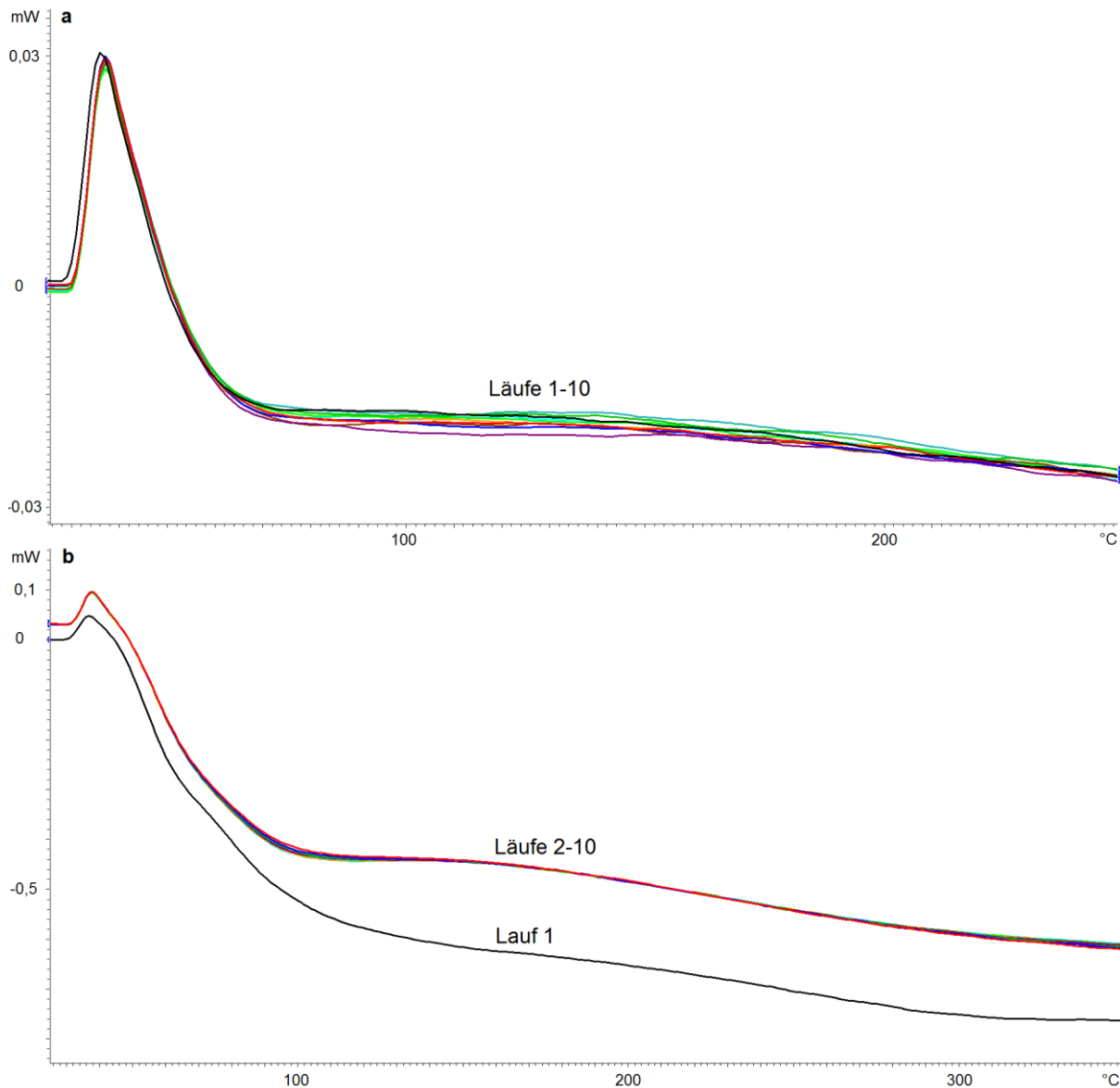


Abbildung 34: Vergleich der Verläufe der Leistungsaufnahme eines unbeladenen (a) und eines gebrauchten (b) Chip Sensors. Es sind jeweils 10 Messläufe mit gleicher Endtemperatur überlagert dargestellt.

Da für die hier beschriebene Versuchsreihe alle Läufe identische Parameter aufweisen, wurde entschieden, für Basislinienkorrektur Mittelwerte der Hintergrundmessungen einzusetzen. Hierbei wurde für die erste vermessene Probe der Mittelwert der 10 Läufe der Leermessung an einem frischen Chip Sensor verwendet. Für jede weitere Probe wurde wie folgt verfahren: zur Korrektur des jeweiligen ersten Laufs wurde der erste Lauf der vorangegangenen Hintergrundmessung verwendet (um kalte Probe mit kaltem Chip Sensor zu korrigieren). Jeder weitere Lauf wurde mit dem Mittelwert der übrigen 9 Läufe der vorangegangenen Hintergrundmessung korrigiert (um warme Probe mit warmem Chip Sensor zu vergleichen). Für jede Temperatur zeigen die jeweiligen 3 Proben

gleiches Verhalten. **Abbildung 35** zeigt exemplarisch das thermische Verhalten der Probe 3 beim Erhitzen von RT auf 250°C.

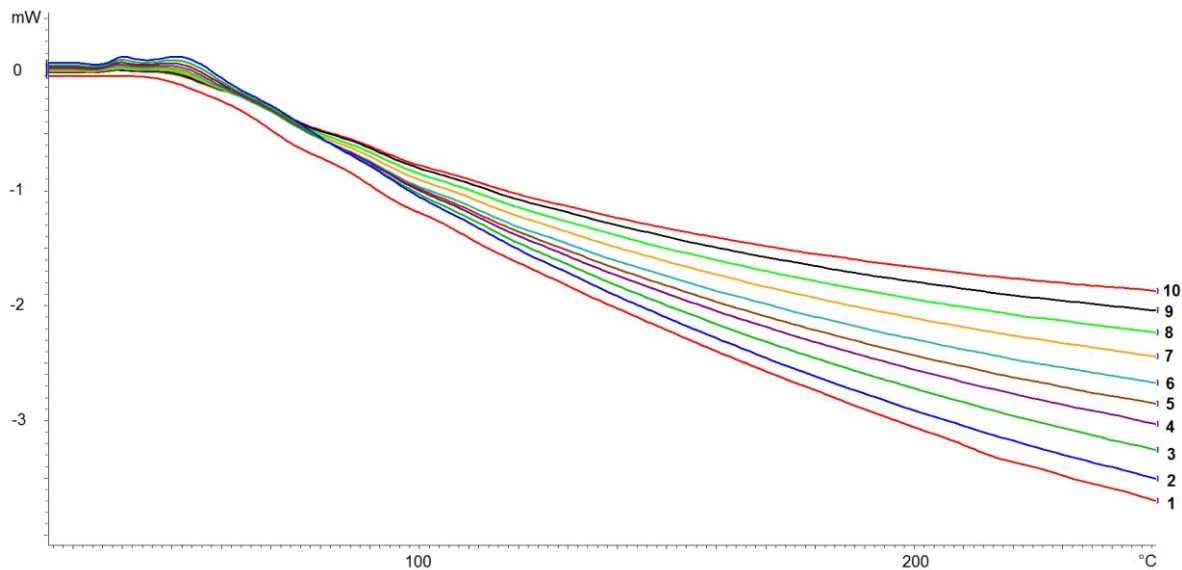


Abbildung 35: Basislinienkorrigierte Leistungsaufnahme der Probe 3 beim Erhitzen auf 250°C. 10 Messläufe sind überlagert dargestellt.

Die Leistungsaufnahme sinkt konsequent mit der Nummer des Durchlaufs. Der Sprung zwischen der Leistungsaufnahme während des ersten Laufs und der während des zweiten ist nicht größer als zwischen den weiteren Läufen der Serie. Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, dass der Probe zwischen den einzelnen Läufen genug Zeit zum Abkühlen gelassen werden muss. Da hier die Probe nur bis 250°C erhitzt wurde, reicht die vorgegebene Zeit von 0,1 s zum Abkühlen. Der grundsätzliche Rückgang an aufgenommener Leistung von Lauf zu Lauf ist mit der konsequenten Abnahme der Precursormenge an der Oberfläche begründet. Bei Endtemperatur von 250°C prävaliert das Schmelzen vor der Umsetzung und das geschmolzene Precursor entweicht langsam zu den kalten Stellen des Chip Sensors (außerhalb des Messbereichs).

Wird die Probe von RT auf 350°C erhitzt, so ändert sich das Verhalten im Laufe der Versuchsreihe. In **Abbildung 36** wird exemplarisch die basislinienkorrigierte Messung der Probe 5 von RT auf 350°C gezeigt. Hier unterscheidet sich das thermische Verhalten der Probe beim ersten Lauf deutlich von dem bei den folgenden 9 Läufen. Die Leistungsaufnahme ist deutlich höher. Die Probe scheint ihre thermischen Eigenschaften während des ersten Laufs zu ändern. Die Leistungsaufnahme bleibt für alle weiteren Läufe konstant – die Menge und die

chemische Struktur der Probe ändert sich nicht mehr (sonst würde das Verhalten dem aus der **Abbildung 35** ähneln).

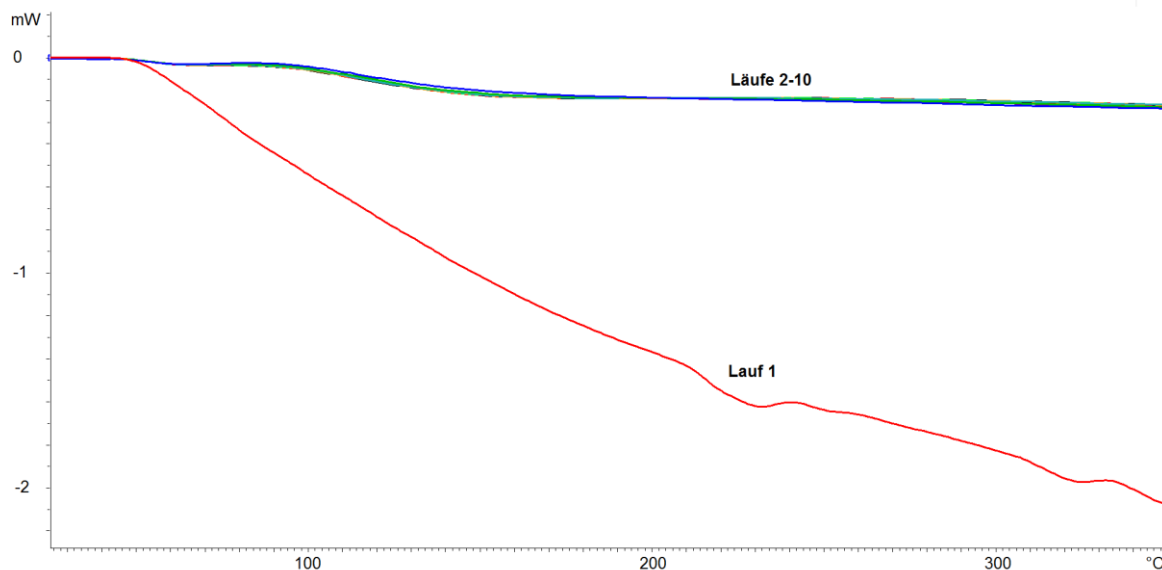


Abbildung 36: Basislinienkorrigierte Leistungsaufnahme der Probe 5 beim Erhitzen auf 350°C. 10 Messläufe sind überlagert dargestellt.

Beim Erhitzen von RT auf 450°C kommt wieder ein anderes Verhalten zum Vorschein. Der basislinienkorrigierte Verlauf der Vermessung von Probe 7 ist in **Abbildung 37** dargestellt.

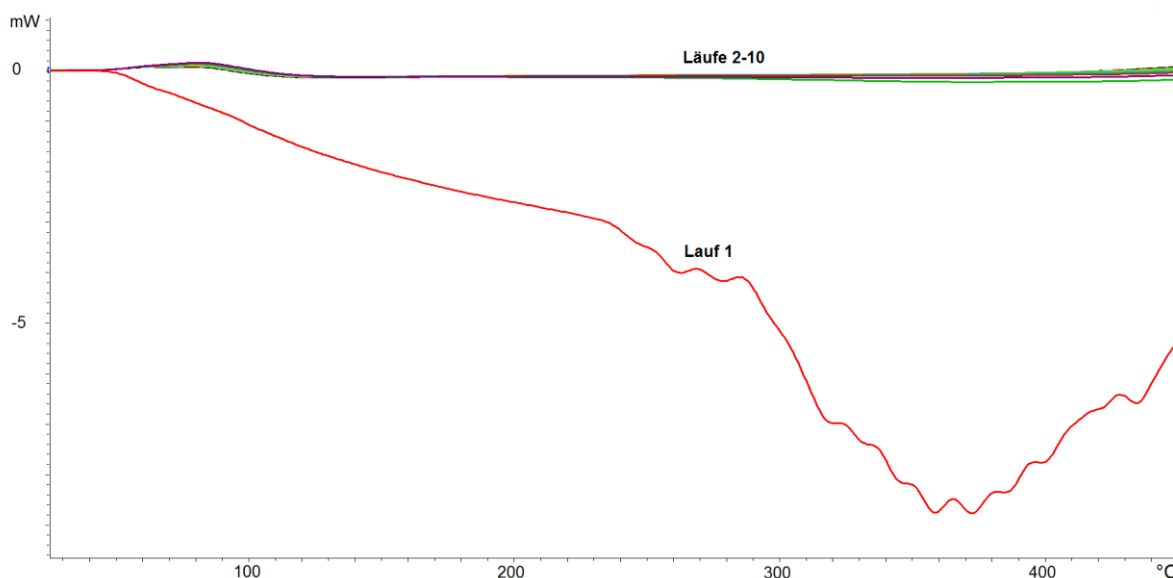


Abbildung 37: Basislinienkorrigierte Leistungsaufnahme der Probe 7 beim Erhitzen auf 450°C. 10 Messläufe sind überlagert dargestellt.

Ab etwa 280°C bis 360°C erfolgt eine rapide Zunahme der aufgenommenen Leistung, die danach wieder relativiert wird. Für nachfolgende Läufe ist dieses Verhalten nicht mehr beobachtbar.

In einer weiteren Versuchsreihe wurden Partikel von der Oberfläche der hergestellten Sensoren (K2, K-5, K-8, K-11 und K-14) entnommen und untersucht, indem sie mit dem Temperaturprogramm 3 (vgl. **Kapitel 3.2.2.**) erhitzt wurden. Die Basislinienkorrektur verlief wie oben beschrieben – der Hintergrund wurde vermessen, der erste Lauf der Hintergrundmessung wurde zur Korrektur des jeweiligen ersten Laufs der Sensorvermessungen eingesetzt und der Mittelwert der restlichen 9 Läufe diente zur Korrektur der nachfolgenden Läufe der Sensorvermessungen. Es wurde festgestellt, dass die Läufe 2-9 der jeweiligen Vermessung jedes Sensors identisches Verhalten aufweisen. Es wurde entschieden, einen Mittelwert zu bilden (dieselbe Vorgehensweise wie für eine Hintergrundmessung) und diesen mit dem Mittelwert der Läufe 2-9 der Leermessung zu korrigieren.

Alle untersuchten Materialien zeigen identisches Verhalten. Es ist mit dieser Technik kein Unterschied zwischen den thermischen Eigenschaften der sensitiven Schichten der untersuchten Sensoren feststellbar. Das Verhalten des Sensormaterials von Sensor 8 ist exemplarisch in **Abbildung 38** gezeigt. Die rote Linie entspricht dem Verhalten während des ersten Durchlaufs und die blaue dem während der nachfolgenden Läufe.

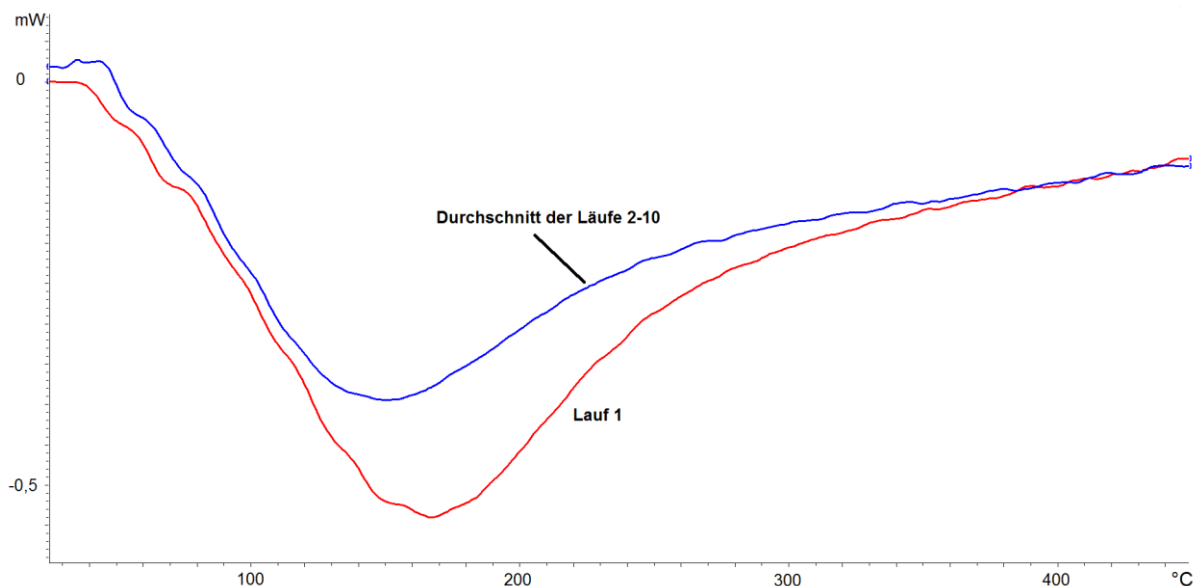


Abbildung 38: Basislinienkorrigierte Leistungsaufnahme des von Sensor 8 stammenden Partikels. In Rot ist der Verlauf während des ersten Messlaufs dargestellt. In Blau ist der Durchschnitt der nachfolgenden 9 Messläufe abgebildet.

Wie schon bei der Untersuchung des Precursors, ist die Leistungsaufnahme während des ersten Laufs größer als für die nachfolgenden. Da die Umsetzung des Materials

bereits vor der Messung erfolgt ist, ist hier der einzig denkbare Grund das nicht vollständige Abkühlen der Probe vor Anfang des zweiten Durchlaufs.

In der letzten Serie sollte überprüft werden, ob das abweichende Verhalten des Precursors beim Erhitzen von RT auf 450°C an der Umsetzung des Precursors oder rein an der unzureichenden Abkühlgeschwindigkeit liegt. Hierfür wurde die Verweildauer der Probe auf RT nach jedem Lauf von 0,1 auf 5 Sekunden erhöht (vgl. Temperaturprogramm 4, **Kapitel 3.2.2.**). Sollte die unzureichende Abkühlgeschwindigkeit der einzige Grund für das abweichende Verhalten während des ersten Laufs sein, so würden hier identische Verläufe für alle Messläufe beobachtet werden. Das Verhalten der Probe war jedoch mit dem bei dem Temperaturprogramm 2 beobachteten identisch (**Abbildung 39**). Folglich ist die Verweildauer bei RT (und dementsprechend die Anfangstemperatur der Probe) für das thermische Verhalten nicht verantwortlich. Die hohe Leistungsaufnahme während des ersten Laufs ist auf die Veränderung der chemischen Struktur des Materials zurückzuführen.

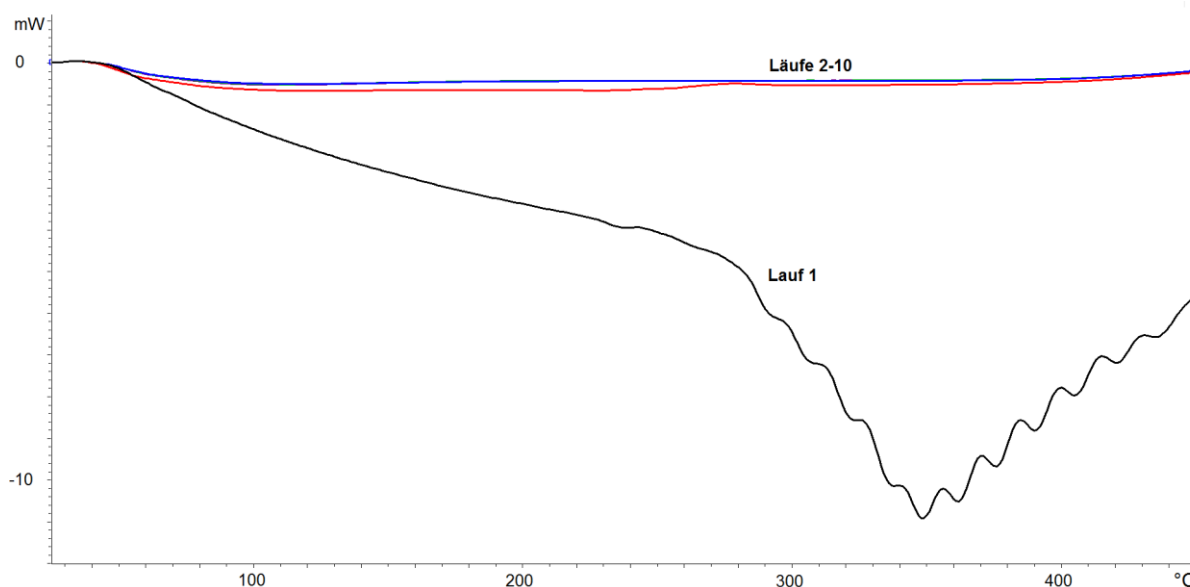


Abbildung 39: Basislinienkorrigierte Leistungsaufnahme des Analyten beim Erhitzen auf 450°C. Die Verweildauer der Probe auf RT nach jedem Messlauf wurde auf 5 s verlängert. 10 Messläufe sind überlagert dargestellt.

Zusammenfassend kann formuliert werden, dass bedeutende Änderungen im thermischen Verhalten des Materials erst bei Erhitzen auf etwa 350°C auftreten. Außerdem scheinen alle Veränderungen sehr schnell zu erfolgen – sie sind nur bei dem jeweiligen ersten Lauf feststellbar. Es ist von großem Interesse, die vorgestellte Technik zum Bewerten des thermischen Verhaltens der metallorganischen Precursor einzusetzen. Hierfür sind aber umfangreiche Untersuchungen und Anpassungen des

Systems an die Fragestellung nötig, die im Fokus zukünftiger Untersuchungen liegen.

4.2.2 Charakterisieren mittels Raman Spektroskopie^[unpub.]

Da die bei 500°C kalzinierten sensorischen Schichten das größte Potential zur Detektion von NO₂ aufweisen (vorausgesetzt, die extrem hohen Widerstände können apparativ gemessen werden), wurde der Kalzinierungsprozess mittels Raman Spektroskopie untersucht. Das zu Verfügung stehende Raman Spektroskop ist dank selbstgebaute Anschlussmodul fähig, MOX Gassensoren aufzunehmen und über die Sensorheizung auf die gewünschte Temperatur zu bringen. Folglich ist es möglich, die mit der Precursorlösung betropften Sensoren direkt im Raman Spektroskop zu heizen, wobei der Prozess über Aufnahme der Raman Spektren und gleichzeitiges Erfassen des Widerstands an der Interdigitalstruktur untersucht werden kann. Auf diese Art sind Informationen über die Änderung der Schichtzusammensetzung im Zeit- und Temperaturverlauf sowie die davon abhängigen Widerstandscharakteristika zugänglich. Außerdem könnten Rückschlüsse auf die erforderliche Kalzinierungstemperatur gemacht werden – die Temperatur, bei der die Umsetzung des Precursors abgeschlossen ist.

Zuerst wurde ein unbeschichtetes Sensorsubstrat bei Raumtemperatur vermessen. Das Spektrum ist in **Abbildung 40** dargestellt. Im Bereich zwischen 1000 und 1800 cm⁻¹ (rot markiert) ist eine Struktur zu sehen, die auf die benutzte Optik zurückführbar ist - die eingebaute Linse ist nicht hundertprozentig durchlässig. Die Ausprägung der beobachteten Struktur ist von der räumlichen Orientierung der Probe abhängig. Oft ist es unmöglich, die Probe so zu platzieren, dass das Auftreten dieses Musters vermieden werden kann.

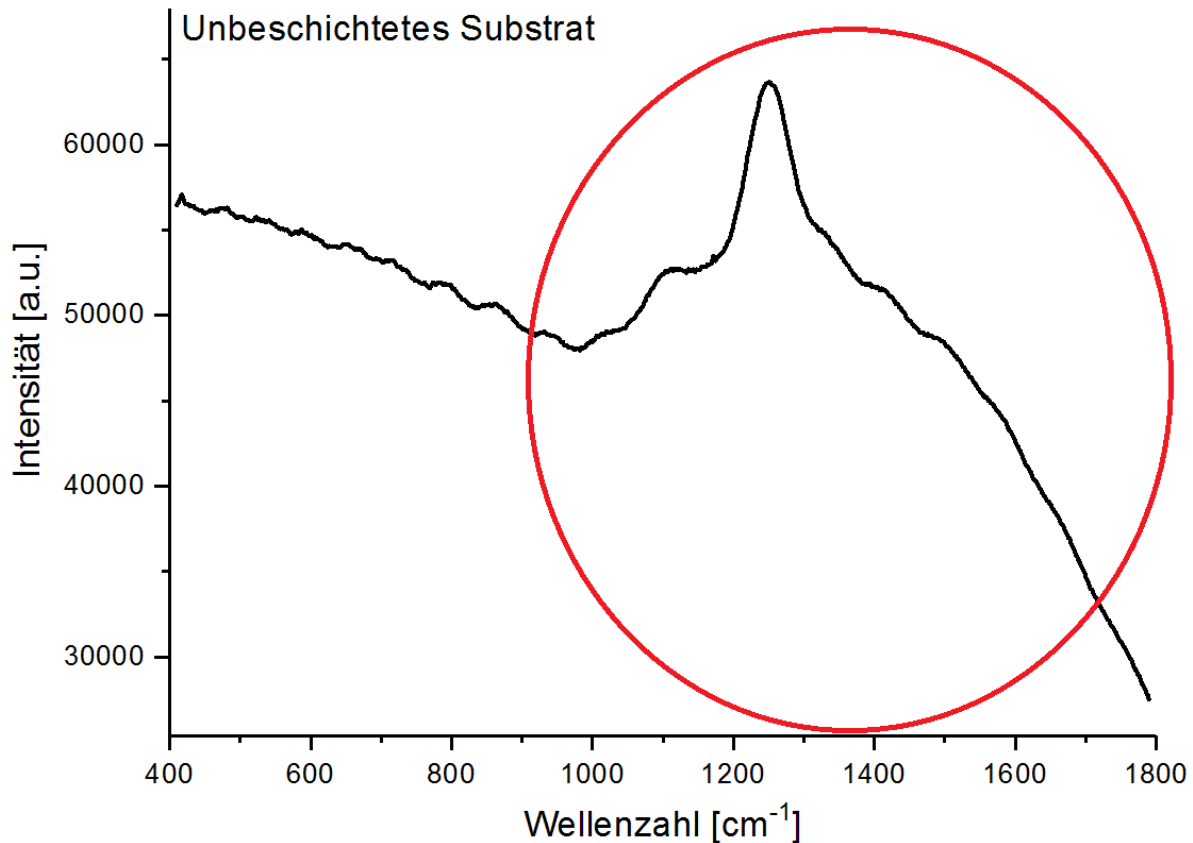
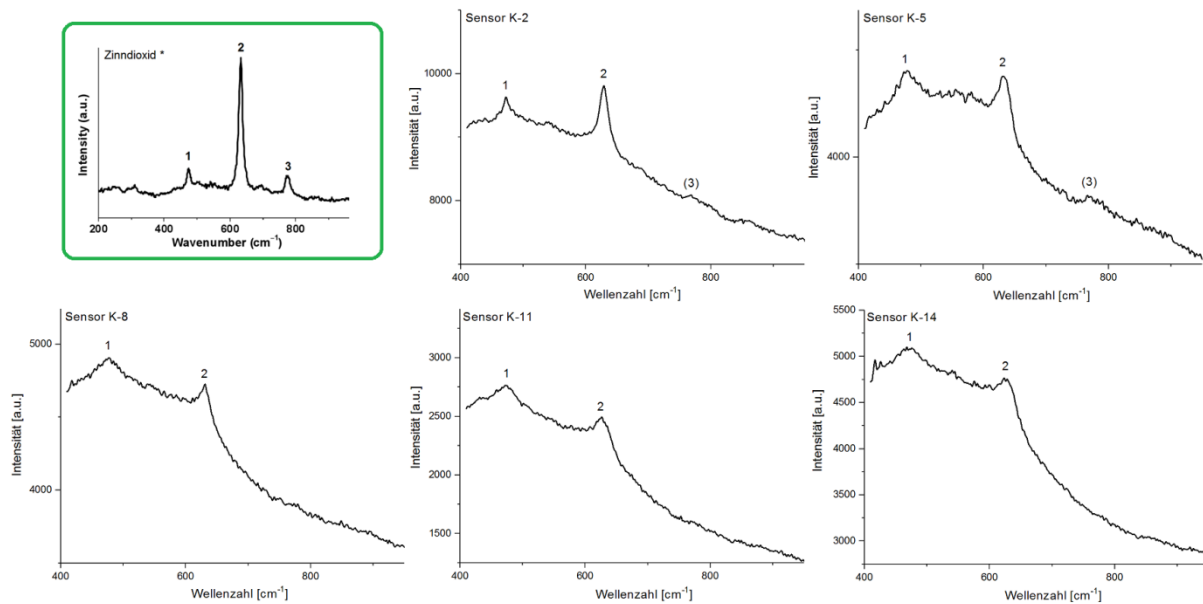


Abbildung 40: Raman-Spektrum für ein unbeschichtetes Sensorsubstrat. Im rot umrahmten Bereich ist eine auf die eingesetzte Optik zurückzuführende Struktur zu sehen.

Da für die hergestellten Sensoren SnO_2 als Halbleitermaterial erwartet wurde, sollte die Apparatur bedingte Struktur nicht stören, da für SnO_2 Signale im Wellenzahlbereich von 400 bis 800 cm^{-1} auftreten sollten^[115].

Jeweils ein Vertreter jeder Gruppe der hergestellten Sensoren (K-2, K-5, K-8, K-11 und K-14) wurden bei Raumtemperatur untersucht. Die für SnO_2 relevanten Spektrenausschnitte sind zusammen mit einem Zinndioxid Referenzspektrum in **Abbildung 41** dargestellt. Für SnO_2 wurden Signale bei etwa $473\text{--}475\text{ cm}^{-1}$ (1), $631\text{--}633\text{ cm}^{-1}$ (2) und $773\text{--}775\text{ cm}^{-1}$ (3) erwartet (Vergleichsspektrum, grün markiert). Signale 1 und 2 sind für alle untersuchten Sensoren präsent. Signal 3 kann ansatzweise bei Sensoren K-2 und K-5 identifiziert werden – für übrige Sensoren geht es im Grundrauschen unter.



* Quelle: L. C. Nehru, C. Sanjeeviraja, Rapid synthesis of nanocrystalline SnO₂ by a microwave-assisted combustion method, Journal of Advanced Ceramics, 2014, 3(3): 171-176.

Abbildung 41: Raman-Spektren für Sensoren K-2, K-5, K-8, K-11 und K-14, sowie ein Vergleichsspektrum für Zinndioxid (grün umrahmt).

Grundsätzlich konnte die Präsenz von SnO₂ auf der Oberfläche aller untersuchten Sensoren bestätigt werden. Keine Strukturen, die auf organische oder anorganische Verschmutzungen zurückführbar wären, konnten beobachtet werden. Die Sensoren sind mit dieser Methode nicht differenzierbar – alle liefern bis auf die manchmal vorkommende Apparatur bedingte Struktur ein nahezu identisches Spektrum.

Im nächsten Schritt wurde der Kalzinierungsprozess anhand des Sensors K-16 untersucht. Sensor K-16 wurde analog zu Sensor K-2 mit Precursorlösung beschichtet doch das Kalzinieren verlief stufenweise unter Aufnahme der Raman Spektren und des Widerstands der Interdigitalstruktur. Der Sensor wurde in Stufen von 50°C auf Temperaturen von 100°C bis 450°C gebracht. Nach jeder Temperaturstufe erfolgte das Abkühlen auf Raumtemperatur. Zur besseren Vergleichbarkeit sollten Raman Spektren bei Raumtemperatur nach passieren jeder Temperaturstufe ausgewertet werden (Raumtemperaturstufen). Das Ziel war, die temperaturbedingten Veränderungen des abgeschiedenen Materials nachzuverfolgen. Der Widerstandsverlauf wurde hingegen kontinuierlich gemessen und bewertet. **Abbildung 42** zeigt den zeitlichen Temperatur- und Widerstandsverlauf. Die Raumtemperaturstufen sind von 1 bis 9 durchnummeriert. Raumtemperaturstufe 1 entspricht dem frisch abgeschiedenen Precursor, Raumtemperaturstufe 2 – dem Precursor, der bereits 30 Minuten der Temperatur von 100°C ausgesetzt wurde und so weiter.

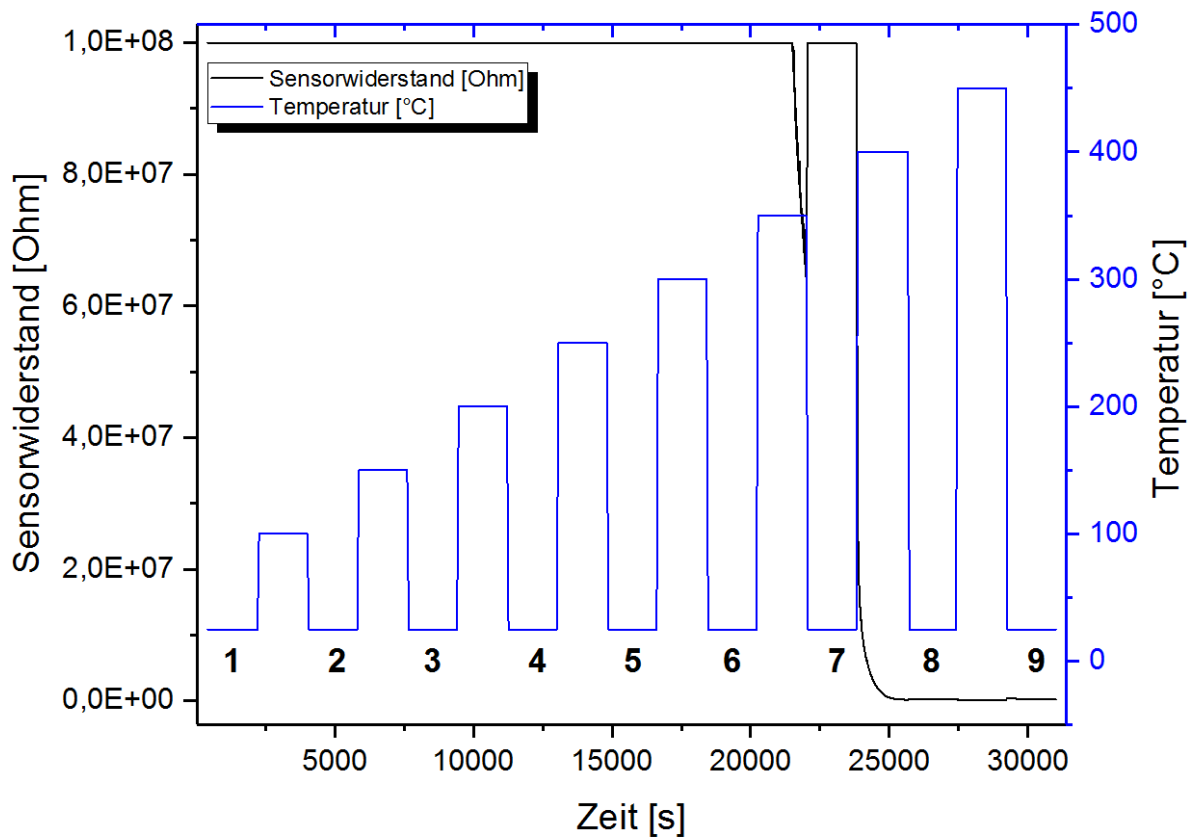


Abbildung 42: Zeitlicher Temperatur- und Widerstandsverlauf der Vermessung des Sensors K-16. Raumtemperaturstufen sind von 1 bis 9 durchnummeriert.

Bis zur Temperatur von einschließlich 300°C bleibt das abgeschiedene Material nicht leitend. Der Widerstand ist unendlich groß und kann nicht gemessen werden. Sobald der Sensor der Temperatur von 350°C ausgesetzt wird, erfolgt eine Änderung der elektrischen Eigenschaften der Schicht – das Material fängt an, Strom zu leiten und der Widerstand sinkt. Bei Erhöhung der Temperatur auf 400°C scheint die Umsetzung abgeschlossen zu sein. In **Abbildung 43** ist das Verhalten des Widerstands ab Sekunde 25000 detailliert dargestellt. Es wird deutlich, dass die vollständige Umsetzung erst bei 450°C stattfindet. Erst hier wird der minimale Widerstand erreicht und das Gleichgewicht mit der Umgebung baut sich auf (der Widerstand strebt ein Plateau an).

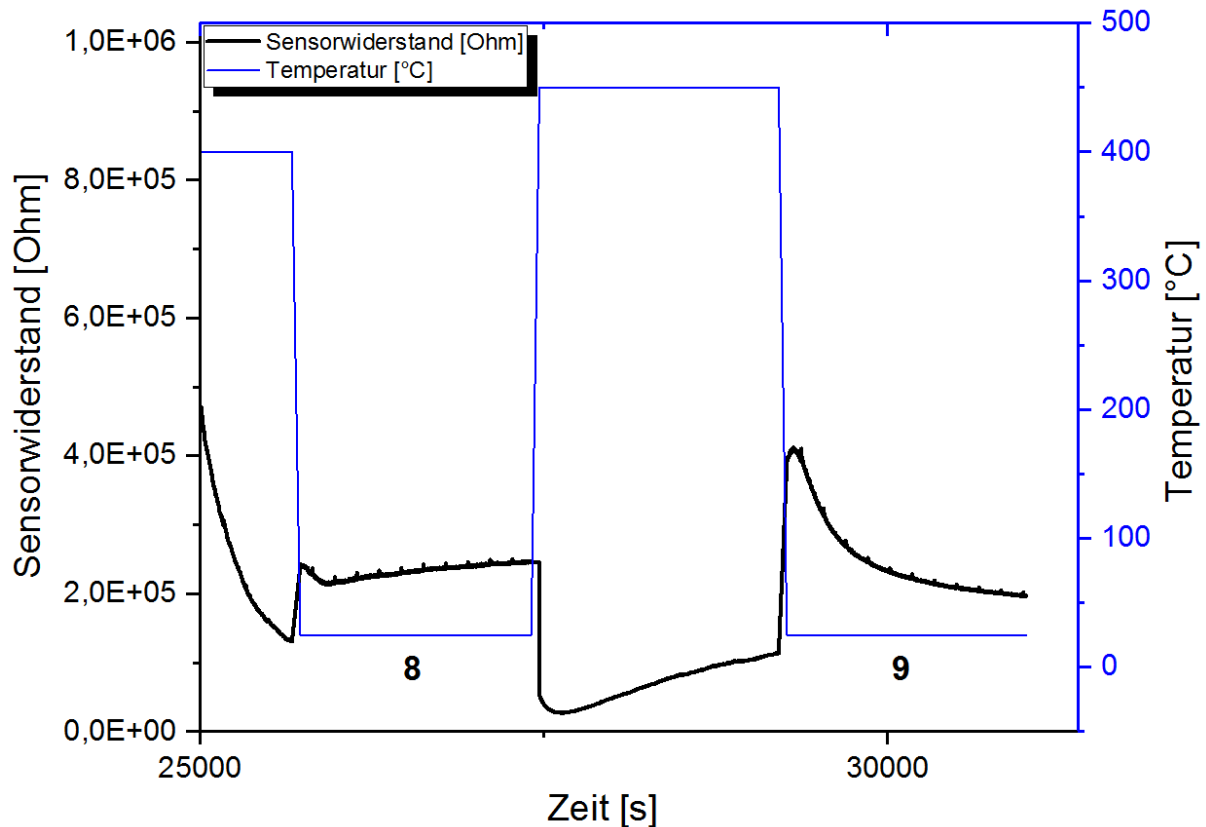


Abbildung 43: Zeitlicher Temperatur- und Widerstandsverlauf der Vermessung des Sensors K-16 – vergrößerte Ansicht ab Sekunde 25000.

Interessanterweise, bleibt der Widerstand nach Anfang der Umsetzung auch bei Raumtemperatur im messbaren Bereich (Raumtemperaturstufen 8 und 9), wenn auch sehr hochohmig. Dies ist ein deutlicher Hinweis darauf, dass der Sensor bei Raumtemperatur betrieben werden könnte.

In **Abbildung 44** sind jeweils drei Raman Spektren für jede Raumtemperaturstufe (1-9) abgebildet, sodass die Veränderungen des Materials vom frisch abgeschiedenen Precursor bis zum resultierenden Zinndioxid ausgewertet werden können. Oben links (a) sind Raman Spektren für alle Raumtemperaturstufen zur Übersicht gezeigt. Für Raumtemperaturstufen 1-3 sowie 8 und 9 liegen die Spektren im Bereich der geringeren Intensität. Für Raumtemperaturstufen 4 bis 7 liegen die Spektren von der Intensität her deutlich höher.

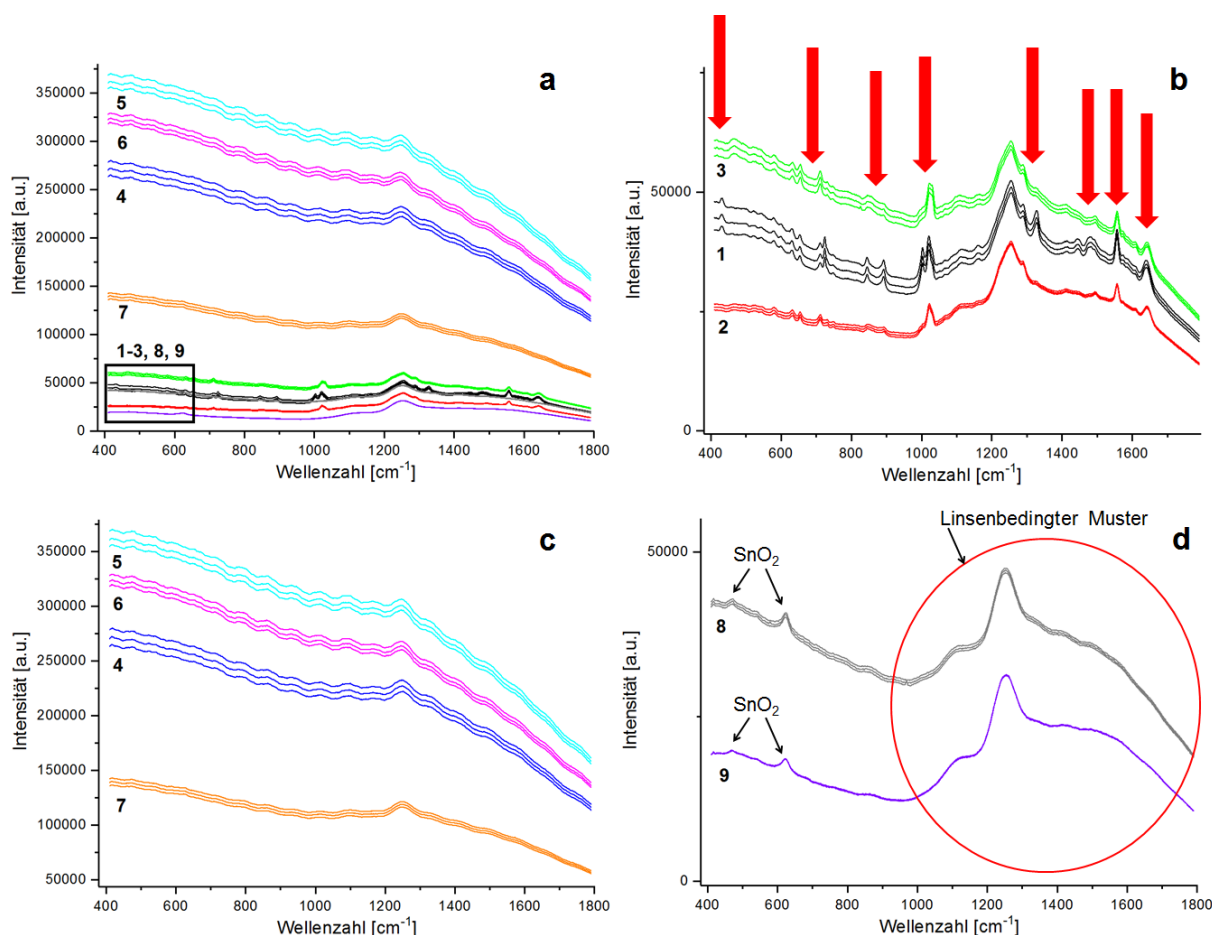


Abbildung 44: Raman-Spektren des Sensors K-16. Jeweils 3 Spektren für jede Raumtemperaturstufe sind dargestellt. Eine Übersicht über alle Raumtemperaturstufen (a) und Gegenüberstellung der Spektren für Stufen 1-3 (b), 4-7 (c) sowie 8 und 9 (d) sind gegeben. Zum Precursor gehörende Signale sind mit roten Pfeilen markiert (c). Im rot umrandeten Bereich (d) ist das von der eingesetzten Optik bedingte Muster erkennbar. Auf Raumtemperaturstufen 8 und 9 treten Signale des SnO_2 auf.

Oben rechts (b) sind Raman-Spektren für die ersten 3 Raumtemperaturstufen (1, 2 und 3) dargestellt. Stufe 1 entspricht dem frisch abgeschiedenen Precursor. Die zugehörigen Signale sind mit roten Pfeilen markiert. In dem Bereich des linsenbedingten Musters überlagern sich die vom Precursor hervorgerufenen Signale mit dem letztgenannten. Somit ist das breite Signal bei ca. 1280 cm^{-1} nicht dem Precursor zuzuordnen (vgl. **Abbildung 40**). Von Stufe 1 zur Stufe 3 ist der Rückgang der Signalintensität der Strukturen deutlich erkennbar. Sobald der Sensor der Temperatur von 200°C ausgesetzt wurde, verändert sich das Aussehen der Spektren deutlich (unten links (c), 4-7). Sie wandern in den Bereich der höheren Intensität und einzelne Signale sind nicht mehr erkennbar, da diese von der auftretenden Fluoreszenz überdeckt werden. In der Stufe 7 nehmen die Signalintensität und die Fluoreszenz wieder langsam ab. Dieses Verhalten deckt sich mit der Beobachtung, dass vor Erreichen der Raumtemperaturstufe 7 die Umsetzung des Materials so weit

fortgeschritten ist, dass Widerstand gemessen werden kann (vgl. **Abbildung 42**) – eine qualitative Änderung der Materialeigenschaften. Schließlich zeigen die bei Stufen 8 und 9 aufgenommenen Spektren (unten rechts, (d)) ausschließlich Signale für ausgebildetes SnO_2 (vgl. **Abbildung 41**) und die Apparatur bedingte Struktur (rot markiert). Die Umsetzung des Precursors ist vollständig abgeschlossen.

Es wurde hiermit gezeigt, dass der Kalzinierungsprozess anhand der Raman spektroskopischen Daten in Kombination mit Widerstandsmessung beobachtet, ausgewertet und potenziell auch gesteuert werden kann. Je nach gewähltem Temperaturprogramm kann das Verhalten des abgeschiedenen Materials mit Temperatur und die Vollständigkeit der Umsetzung bewertet werden. Außerdem kann die zur Umsetzung benötigte Temperatur bestimmt werden.

4.3 Charakterisieren der hergestellten MOX Gassensoren

4.3.1 Charakterisieren mittels Gasmischanlage^[unpub.]

Um das Verhalten der hergestellten Sensoren gegenüber reduzierenden und oxidierenden Gasen zu erforschen und in Verhältnis mit den Herstellungsparametern der Sensoren zu bringen, wurden Untersuchungen an einer Gasmischanlage durchgeführt. Es wurde entschieden, primär den Einfluss der Kalzinierungstemperatur auf das Verhalten der Sensoren zu untersuchen. Um Herstellungstoleranzen beurteilen zu können wurden 5 Gruppen von jeweils 3 auf gleiche Art hergestellten Sensoren untersucht. Bei 4 Gruppen wurde der in **Kapitel 3.1.4** beschriebene 2-schritt Kalzinierungsprozess verwendet, wobei die Kalzinierungstemperatur variiert wurde. Die letzte Gruppe wurde in einem Schritt gefertigt, um beurteilen zu können, ob die 2-schritt Herstellung tatsächlich Vorteile mit sich bringt. Die Herstellungsparameter der untersuchten Sensoren K-1 bis K-15 sind in **Tabelle 5** (vgl. **Kapitel 3.1.4**) zusammengefasst.

Zuerst wurde der Einfluss der Betriebstemperatur studiert und anschließend der Analytenkonzentrationseinfluss. Als Analyte wurden CO (reduzierendes Gas) und NO_2 (oxidierendes Gas) gewählt. Diese Wahl wurde aus dem Grund getroffen, dass die erwähnten Gase zu den Hauptprodukten der Zersetzung von Explosivstoffen zählen. Als Referenzsensor wurde Figaro2602 (Fig2602) gewählt, denn dieser Sensor reagiert erfahrungsgemäß sowohl auf reduzierende als auch auf oxidierende Gase.

Um die Eignung der Sensoren zur Detektion von Gasen beurteilen zu können, wurden 3 Merkmale formuliert:

- Sensitivität als Maß der Empfindlichkeit des Sensors. Für n-Typ Halbleiter ist die Sensitivität wie folgt definiert: für reduzierende Gase ist die Sensitivität gleich dem Verhältnis des Sensorwiderstands im Grundzustand R_a zum Sensorwiderstand bei Analytenangebot R_g ($S = R_a/R_g$); Für oxidierende Gase wird die Sensitivität als Verhältnis von R_g zu R_a definiert ($S = R_g/R_a$)^[116].
- Maximale Änderungsrate des Signals bei Analytenzugabe als Maß der Antwortgeschwindigkeit ($dR/dt(\max)$ für oxidierende, bzw. $dR/dt(\min)$ für reduzierende Gase).
- t(90) als Maß der Regenerationsgeschwindigkeit ($t(90)$ ist die Zeit, die gebraucht wird, damit das Signal auf 10% des Maximalausschlags zurückpendelt).

In **Abbildung 45** wird es am Beispiel von Sensorantwort des MOX Gassensors Figaro2602 auf CO verdeutlicht, wie die Merkmale extrahiert werden.

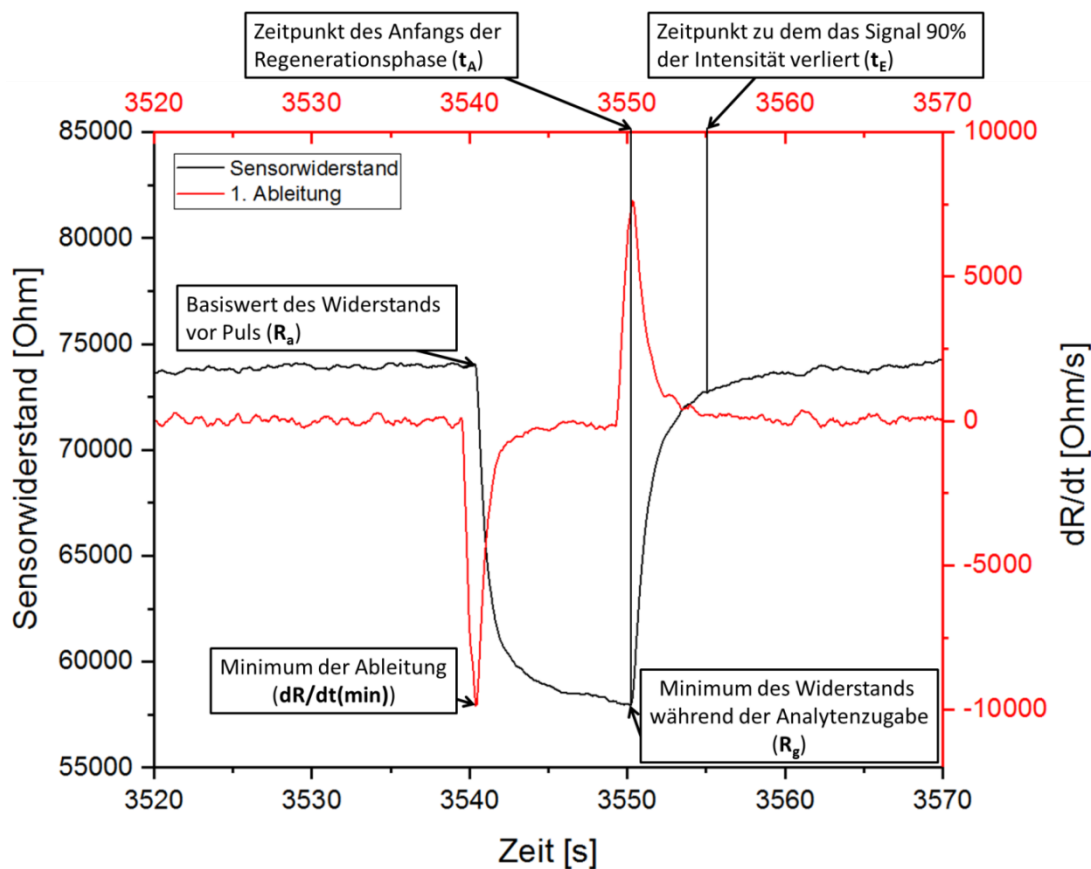


Abbildung 45: Exemplarische Antwort des Sensors Fig2602 auf Angebot von CO. Unmittelbar aus dem ausgelesenen Sensorwiderstand kann die Basislinie (R_a), der Minimum des Widerstandes (R_g) und Zeitpunkte des Erreichens des Minimums (t_A) oder der Intensitätsabnahme um 90% (t_E) bestimmt werden. Das Minimum der 1. Ableitung ($dR/dt(\min)$) ist ein weiteres Merkmal, das hier zugänglich ist.

Die Sensitivität wird berechnet, indem zuerst das Extremum der Sensorantwort (Minimum für reduzierende und Maximum für oxidierende Gase) und die Basislinie (der letzte Messwert vor dem Analytenpuls) bestimmt werden. Anschließend werden die zwei Größen ins Verhältnis zueinander gebracht. Zum Extrahieren des Ableitungsextremums (Minimum für reduzierende und Maximum für oxidierende Gase) wird zuerst die numerische Ableitung an jedem Datenpunkt bestimmt. Diese berechnet sich aus der Differenz der Widerstandswerte von 2 benachbarten Datenpunkten. Anschließend wird diese Differenz durch die Zeit, die zwischen Aufnahme der Datenpunkte vergeht, geteilt. Der minimale Wert entspricht dem schnellsten Abfall des Widerstands und der maximale Wert – der schnellsten Zunahme. Zum Bestimmen von $t(90)$ wird zuerst der Zeitpunkt des Umschaltens auf die Regenerationsphase bestimmt (t_A). Anschließend wird der Grenzwert für den Widerstand bestimmt, der in der Regenerationsphase erreicht werden muss ($R(90)$). Dieser lässt sich nach folgender Formel berechnen: $R(90) = R_a + 0,1(R_g - R_a)$.

Zur besseren Übersicht wurden bei der nachfolgenden Diskussion die untersuchten Sensoren in Gruppen eingeteilt „Sensorgruppe 1-3“ beinhaltet Sensoren K-1, K-2 und K-3. Analog dazu sind Sensoren K-4 bis K-6 zu „Sensorgruppe 4-6“, K-7 bis K-9 zu „Sensorgruppe 7-9“, K-10 bis K-12 zu „Sensorgruppe 10-12“ und K-13 bis K-15 zu „Sensorgruppe 13-15“ vereint.

4.3.1.1 Einfluss der Betriebstemperatur auf das Verhalten der Sensoren

Da die Leitfähigkeit des Halbleitermaterials im Zusammenhang mit der Temperatur steht, ist davon auszugehen, dass die sensorischen Eigenschaften der sensitiven Schicht von der Betriebstemperatur des MOX Gassensors abhängen. Außerdem ist bekannt, dass bei unterschiedlichen Betriebstemperaturen die Art der adsorbierten Sauerstoffspezies sich ändert, was sich in veränderter Reaktivität gegenüber Zielgasen widerspiegelt. Der Gesamteinfluss der Betriebstemperatur auf die sensorischen Eigenschaften wurde hier untersucht.

Der Einfluss der Temperatur auf das Verhalten der Sensoren wurde bei konstanter Konzentration der Analyte (10 ppm) und konstanter relativer Luftfeuchte (50%) untersucht. **Abbildung 46** zeigt exemplarisch das Verhalten eines hergestellten MOX Sensors K-7. Pro Temperaturstufe werden jeweils 3 Pulse von CO gefolgt von 3 Pulsen NO_2 gegeben (vgl. **Tabelle 10, Kapitel 3.3.1.1**). Die Antwort auf NO_2 ist für alle Temperaturen deutlich stärker als die Antwort auf CO. Dieses Verhalten kann mit

der stärkeren Wechselwirkung des sensorischen Materials mit NO_2 erklärt werden. Während NO_2 sowohl mit Zinnatomen als auch mit Sauerstoffatomen des Zinn(IV)oxids wechselwirken kann, ist CO nur auf die Zinnatome angewiesen (**Abbildung 47**). Außerdem kann der **Abbildung 46** entnommen werden, dass die Antwort auf NO_2 mit steigender Temperatur schwächer wird, wogegen die Antwort auf CO mit der Temperatur steigt. Grundsätzlich ist es auch erkennbar, dass mit höherer Temperatur der Grundwiderstand der Sensitiven Schicht steigt, was dem Verhalten der Leiter entspricht. Dies könnte entweder ein Hinweis auf das während des Kalzinierens entstandene elementare Zinn sein, oder aus der Tatsache resultieren, dass bei höheren Betriebstemperaturen sich die Art der adsorbierten Sauerstoffspezies ändert^[42]. Da es aus Literatur bekannt ist, dass bei der Zersetzung ähnlicher Precursor keine Disproportionierung stattfindet, welche evtl. die Quelle für das elementare Zinn sein könnte^[114], scheint die zweite Variante der Realität zu entsprechen. Jedoch kann das Entstehen des Zinn(0) nicht vollkommen ausgeschlossen werden, da in der Literatur die Zersetzung eines anderen, wenn auch ähnlichen, Precursors beschrieben wird. Außerdem erfolgt die literaturbekannte Zersetzung unter anderen Bedingungen (CVD).

Das oben beschriebene Verhalten wurde für alle untersuchten Sensoren beobachtet.

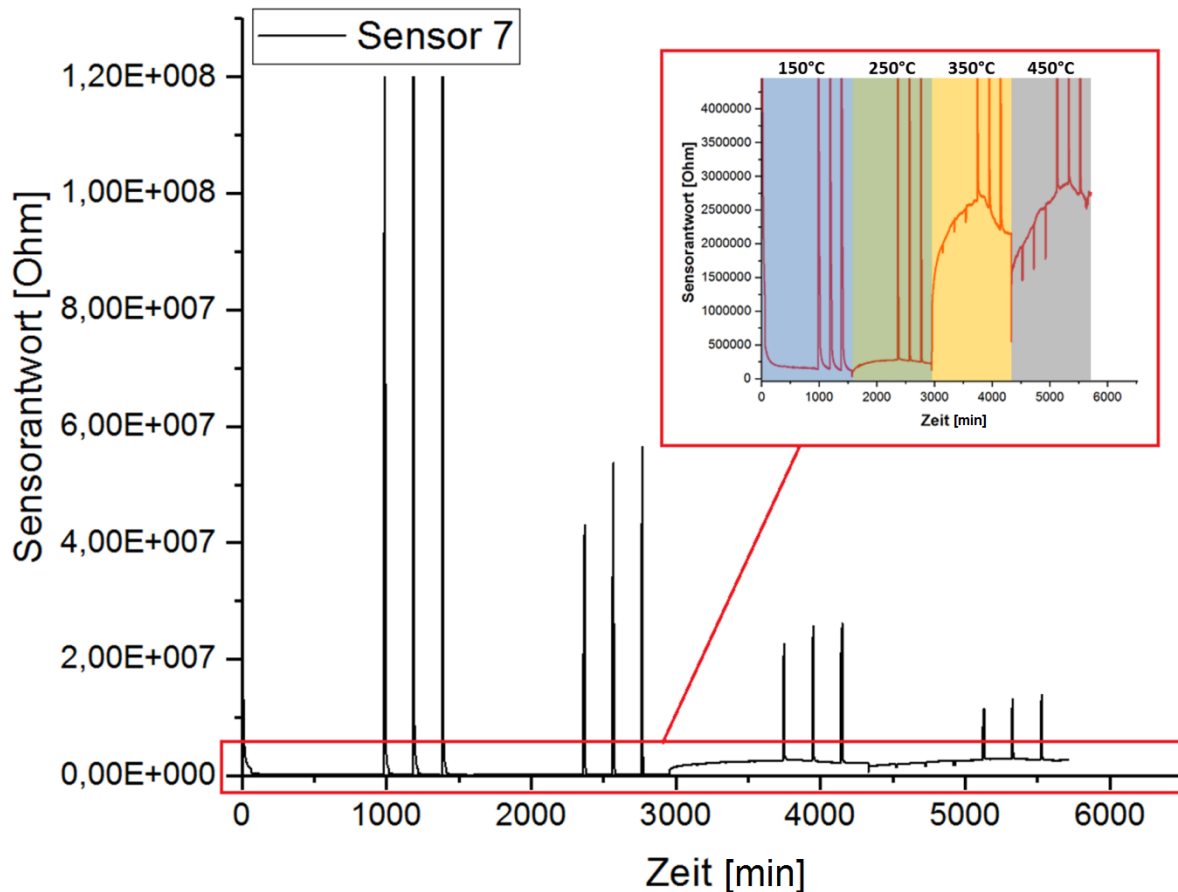


Abbildung 46: Exemplarisches Verhalten des hergestellten MOX Gassensors K-7 im Verlauf der gesamten Messreihe.

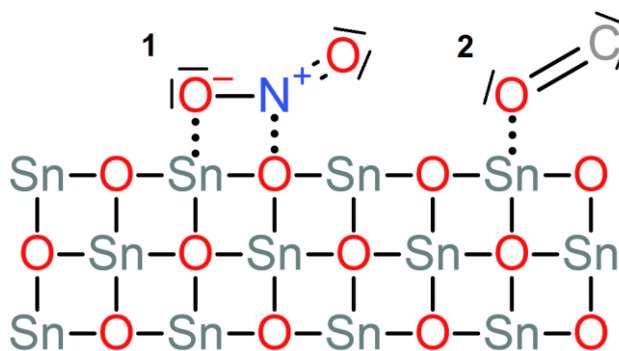


Abbildung 47: Schematische Darstellung der Wechselwirkung des Zinndioxids mit NO_2 (1) und CO (2).

Zum Vergleich der untersuchten Sensoren wurden zuerst die oben beschriebenen Merkmale extrahiert. Hierbei wurde jeder Puls für jeden Sensor einzeln ausgewertet. Anschließend wurden der Mittelwert und die Standardabweichung über 3 gleichartige Sensoren gebildet (insgesamt über 9 Pulse – 3 Pulse für jeden der 3 Sensoren). Die Mittelwerte wurden zum Vergleich der Sensorgruppen untereinander herangezogen.

4.3.1.1.1 Verhalten der Sensoren gegenüber CO

Abbildung 48 zeigt die Sensitivität der Sensorgruppen bei unterschiedlichen Betriebstemperaturen. Bei der Betriebstemperatur von 150°C war die Antwort aller Sensorgruppen auf CO so schwach, dass der zum Berechnen der Sensitivität benötigte Wert R_g nicht bestimmt werden konnte (vgl. **Abbildung 46**). Dementsprechend ist für diese Temperatur die Aussage über Sensitivität der Sensorgruppen unmöglich. Bei 250°C liegt die Sensitivität für alle Sensorgruppen nahe 1, was bedeutet, dass die Sensoren kaum auf CO reagieren. Bei 450°C ist ein minimaler Anstieg der Sensitivitäten im Vergleich zu tieferen Betriebstemperaturen bemerkbar. Bei keiner der Betriebstemperaturen sind nennenswerte Unterschiede in Sensitivitäten der einzelnen Sensorgruppen bemerkbar. Grundsätzlich scheinen die hergestellten Sensoren von der Sensitivität her dem Referenzsensor Fig2602 ähnlich zu sein.

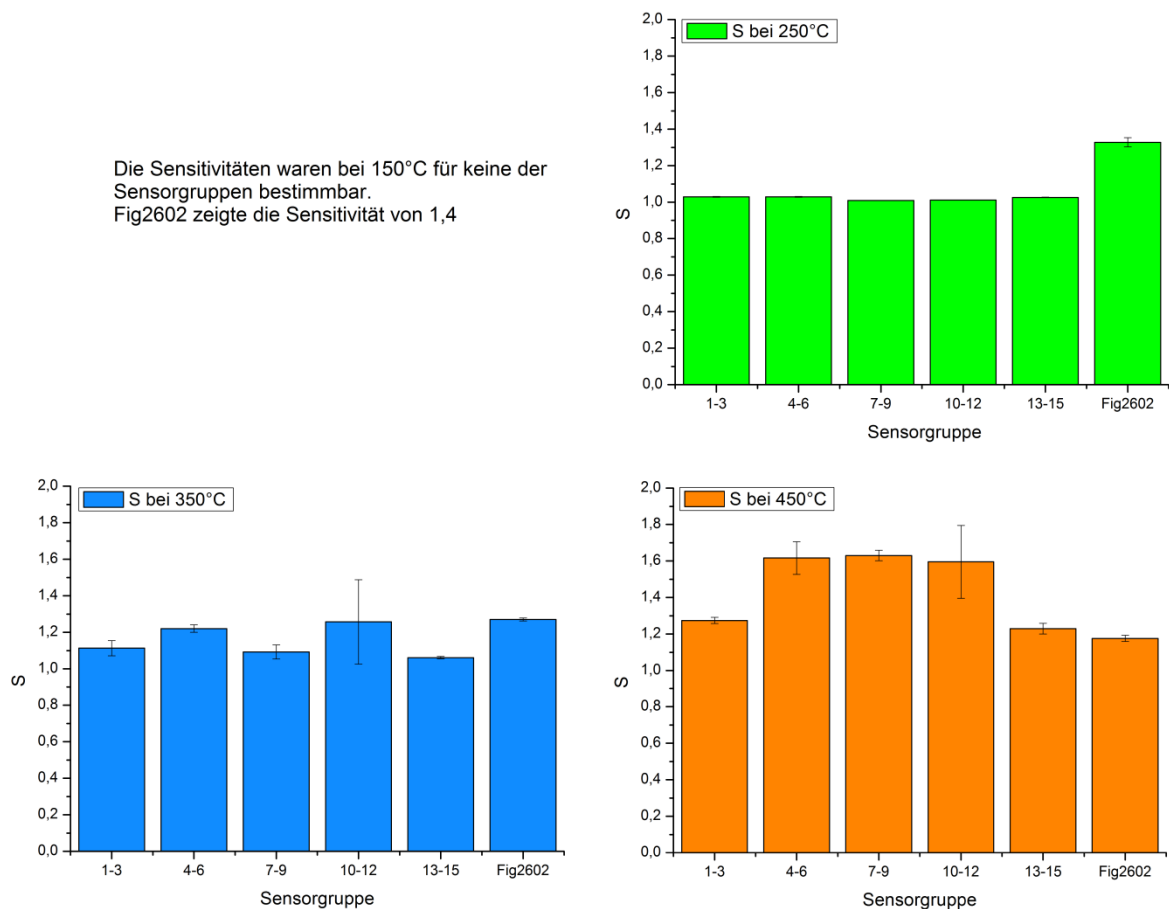


Abbildung 48: Sensitivität aller Sensorgruppen für untersuchte Betriebstemperaturen (bezogen auf CO).

In **Abbildung 49** sind die Ableitungsminima als Funktion der Sensorgruppe für unterschiedliche Temperaturen dargestellt. Auch hier war das Merkmal aufgrund der

schwachen Antwort mancher Sensorgruppen nicht immer bestimmbar. Grundsätzlich ist erkennbar, dass die Sensorgruppen 1-3 und 4-6 bei jeder Temperatur deutlich schneller als die restlichen Gruppen auf CO reagieren. Außerdem ist ein Sprung in der Änderungsgeschwindigkeit zwischen 250°C und 350°C deutlich erkennbar. Bei 250°C liegen die maximalen Geschwindigkeiten für die ersten 2 Sensorgruppen bei -4,64 bzw. -4,18 kΩ/s. Bei 350°C erhöhen sie sich auf -210,57 bzw. -99,44 kΩ/s. Die negativen Vorzeichen spiegeln hierbei die Tatsache wider, dass für ein reduzierendes Gas der Widerstand sinkt. Die Sensorgruppen 7-9, 10-12 und 13-15 reagieren erst bei 350°C und 450°C auf das angebotene CO. Hierbei ist die Tendenz erkennbar, dass die Antwortgeschwindigkeit mit höherer Kalzinierungstemperatur sinkt. Die Gruppe 13-15 wurde bei einer Kalzinierungstemperatur von 800°C hergestellt und zeigt mit Fig2602 vergleichbare Änderungsgeschwindigkeiten. Die Sensorgruppen 10-12 (Kalzinierungstemperatur: 700°C) und 7-9 (Kalzinierungstemperatur 600°C) sind deutlich schneller.

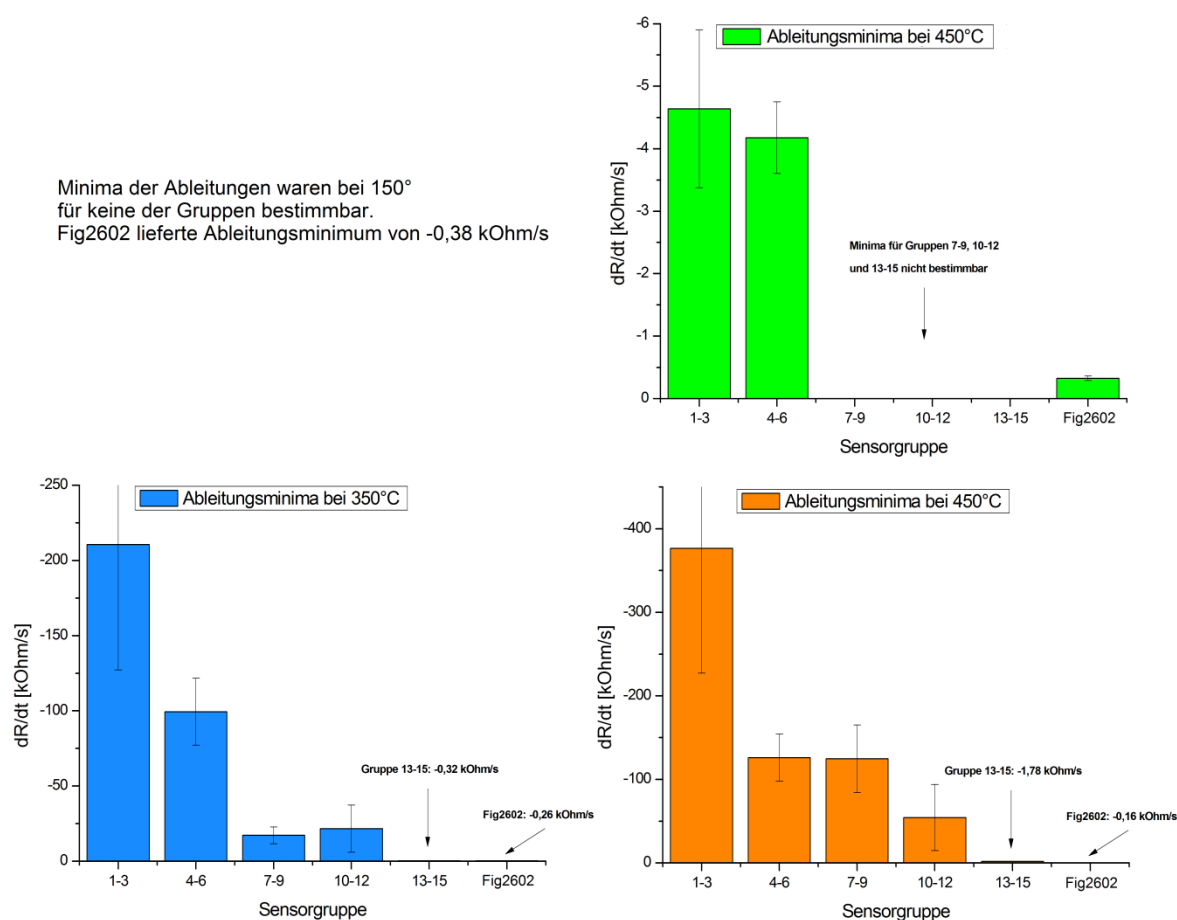


Abbildung 49: Ableitungsminima aller Sensorgruppen für untersuchte Betriebstemperaturen (bezogen auf CO).

Bei höheren Temperaturen (350°C und 450°C) reagiert die Sensorgruppe 1-3 doppelt bzw. fast vierfach so schnell wie die Gruppe 4-6. Dies kann auf herstellungsbedingte Unterschiede in der sensitiven Schicht (Morphologie, eingebaute Fremdatome wie Fluor oder Kohlenstoff) zurückgeführt werden. Die Sensoren der Gruppe 1-3 wurden in einem Schritt gefertigt, während alle anderen Sensoren durch ein 2-Schritt Verfahren hergestellt wurden. Die Sensoren der Gruppe 1-3 weisen eine deutlich unregelmäßigere sensitive Schicht auf (**Abbildung 50**), was in der Natur der Herstellungsmethode liegt. Zwar ist die Beweglichkeit der Ladungsträger hierdurch beeinträchtigt, jedoch ist die zum Wechselwirken mit dem Analyt zur Verfügung stehende Gesamtoberfläche deutlich größer (**Abbildung 51**). Folglich ist es zu erwarten, dass die in einem Schritt gefertigten Sensoren aufgrund der größeren Gesamtoberfläche schneller mit Analyt wechselwirken können. Der beobachtete Sachverhalt erfüllt diese Erwartungen.



Abbildung 50: Optischer Vergleich der in einem 1-Schritt und 2-Schritt Prozess hergestellten MOX Sensoren (100-fache Vergrößerung).

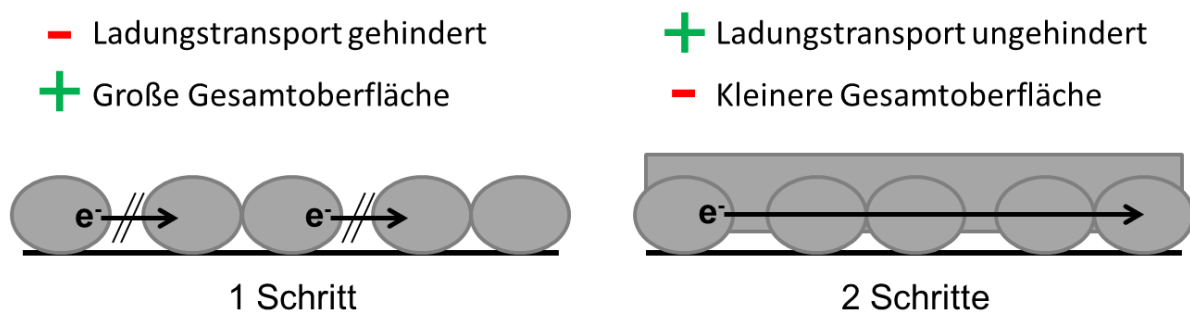


Abbildung 51: Schematische Darstellung des Querschnitts der Sensoroberfläche nach einem (links) und nach 2 (rechts) Beschichtungsschritten.

Als letztes Merkmal wurde $t(90)$ für die untersuchten Sensorgruppen visualisiert (**Abbildung 52**). Bei 350°C und 450°C regenerieren alle Sensorgruppen deutlich schneller als Fig2602. 5 bis 30 Sekunden sind zum Erreichen von $R(90)$ nötig, während Fig2602 um 250 s (bei 350°C) bzw. um 160 s (bei 450°C) braucht. Die Abhängigkeit der Regenerationszeit von dem Herstellungsweg der Sensoren konnte nicht festgestellt werden.

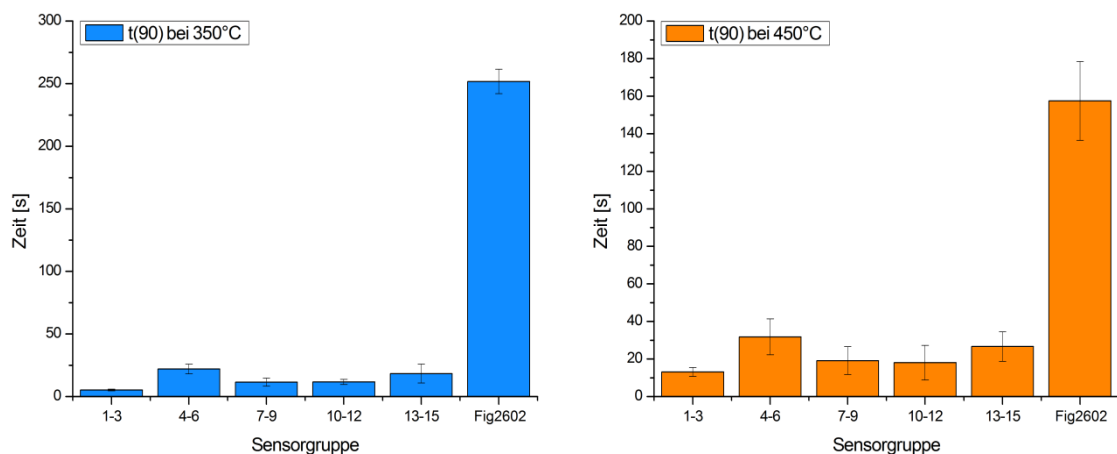


Abbildung 52: $t(90)$ aller Sensorgruppen für untersuchte Betriebstemperaturen (bezogen auf CO).

Bei 150°C und 250°C konnte $t(90)$ für keine der Sensorgruppen bestimmt werden, da die Reaktion auf CO sehr schwach ausgeprägt war. **Abbildung 53** zeigt exemplarisch die Antwort des Sensors K-7 auf CO bei 150°C. Der grün markierte Bereich entspricht der Phase des Angebots von CO. Schon während des Pulses erhöht sich der Widerstand nach Passieren des Minimums auf einen Wert oberhalb der Basislinie. Das Bestimmen von $t(90)$ ist folglich nicht möglich.

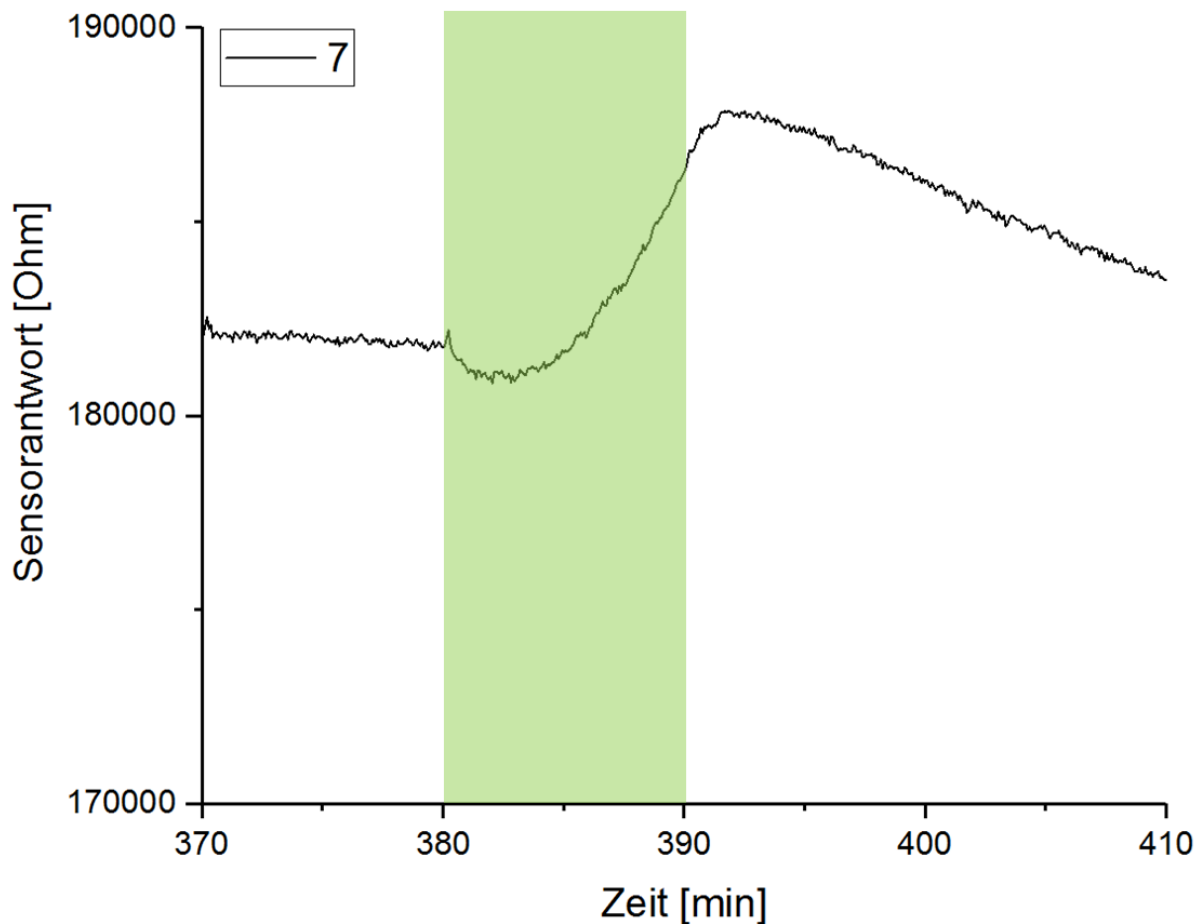


Abbildung 53: Antwort des MOX Sensors K-7 auf das Angebot von CO bei der Betriebstemperatur von 150°C. Bereits in der Phase des Angebots von CO (grün markiert) erhöht sich der Widerstand auf das oberhalb der Basislinie liegende Niveau.

Zusammenfassend wurden folgende Erkenntnisse über die Temperaturabhängigkeit des Sensorverhaltens beim Angebot von CO gewonnen:

- alle Sensorgruppen zeigen eine schwache bis keine Antwort auf CO bei allen untersuchten Betriebstemperaturen, wobei die Sensitivität für alle Sensorgruppen mit Temperatur geringfügig steigt. Korrelationen zwischen Sensitivität und Herstellungsparametern wurde nicht beobachtet.
- die Antwortgeschwindigkeit der Sensoren steigt mit Betriebstemperatur und sinkt mit Kalzinierungstemperatur. Die in einem Schritt kalzinierten sensorischen Schichten reagieren schneller als diejenigen, die in einem 2-Schrittverfahren hergestellt wurden.
- Die Regenerationszeit für alle Sensorgruppen ist deutlich kürzer als jene für Fig2602, wobei die Sensitivitäten im Vergleich zu dem genannten Referenzsensor nur geringfügig nach unten abweichen.

4.3.1.1.2 Verhalten der Sensoren gegenüber NO_2

Um die Diskussion des Einflusses der Betriebstemperatur auf das Verhalten gegenüber NO_2 zu untersuchen, wurde die gleiche Vorgehensweise wie für das Verhalten gegenüber CO gewählt. Die 3 charakteristischen Merkmale S , d/dt und $t(90)$ wurden extrahiert und ausgewertet.

Abbildung 54 zeigt die Gegenüberstellung der Sensitivitäten für untersuchte Betriebstemperaturen. Für Gruppen 1-3 und 4-6 ist bei tieferen Temperaturen (für Gruppe 1-3 sogar bei 350°C) die exakte Bestimmung der Sensitivität nicht möglich, da der Widerstand außerhalb des apparaturbedingten Messbereiches liegt (die Antwort ist so stark, dass der zugängliche Messbereich nicht ausreicht). Die einzige Aussage, die für diese Gruppen hier getroffen werden kann ist, dass die Sensitivität größer als 1200 ist. Hier soll hervorgehoben werden, dass so eine hohe Sensitivität auf NO_2 definitiv vorteilhaft ist. Sollte ein Weg gefunden werden, höhere Widerstände vermessen zu können, so wären die beschriebenen Sensorgruppen zum Detektieren von NO_2 ideal geeignet.

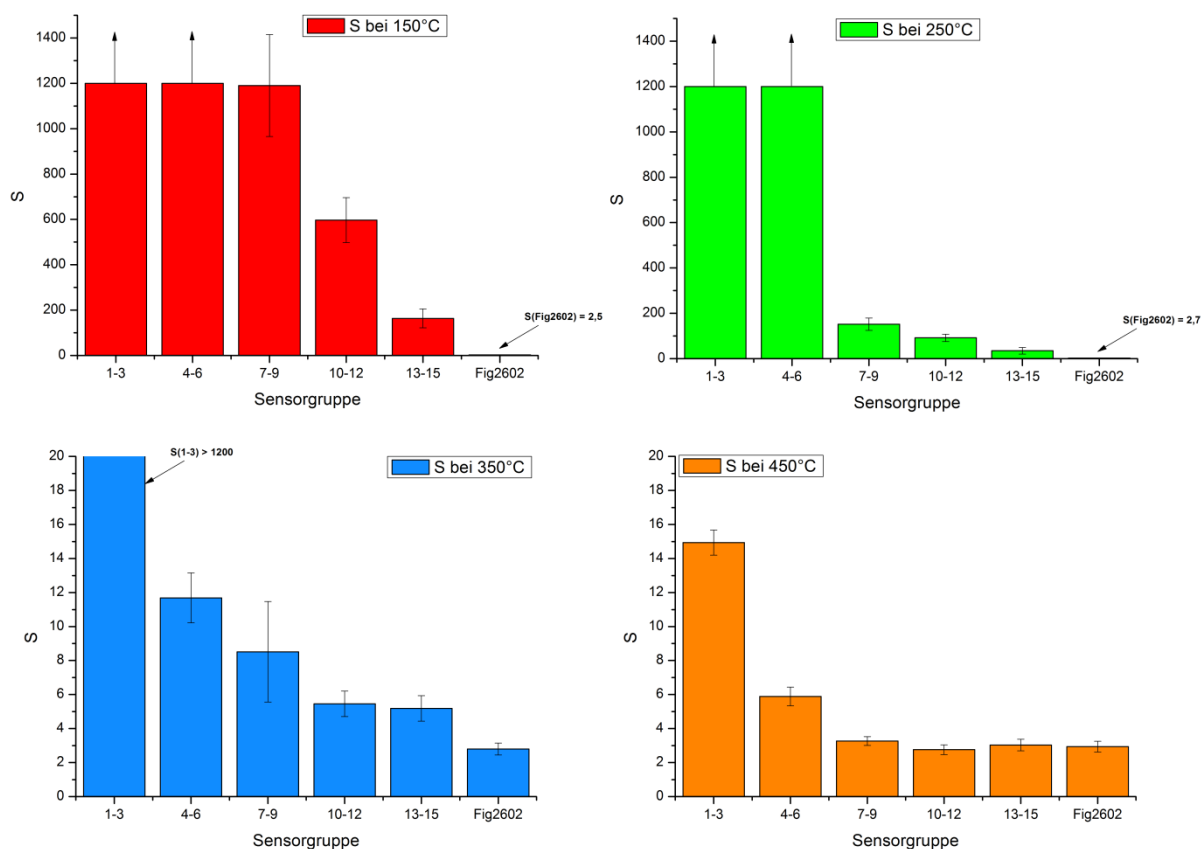


Abbildung 54: Sensitivität aller Sensorgruppen für untersuchte Betriebstemperaturen (bezogen auf NO_2).

Grundsätzlich kann festgehalten werden, dass die Sensitivität der hergestellten Sensoren (für NO_2) mit steigender Betriebstemperatur und steigender Kalzinierungstemperatur sinkt. Die Sensorgruppe 7-9 zeigt relativ großen Fehler im Vergleich zu den anderen Sensorgruppen. Dieser Fehler kann auf die Fertigungstoleranzen zurückgeführt werden. Jedoch sind auch für industriell hergestellte Sensoren bemerkbare Fertigungstoleranzen nachweisbar. Einer der marktführenden Sensorhersteller Umweltsensortechnik (UST) gibt beispielhaft für Sensitivität seiner Sensoren den Fehler von 30% an^[103-104,111-112,117-122]. Im Vergleich dazu schneiden die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Sensoren besser ab. Der durchschnittliche Fehler über alle Sensorgruppen und alle Temperaturen liegt gerade bei 17%, wobei nur in 2 Fällen der Fehler oberhalb von 30% liegt (35% für Sensorgruppe 7-9 bei 350°C und 41% für Sensorgruppe 13-15 bei 250°C).

Als nächstes Merkmal wurde die maximale Änderungsgeschwindigkeit beim Angebot des Analyten untersucht. **Abbildung 55** zeigt die Zusammenfassung der Ergebnisse der Merkmalextraktion. Die maximale Änderungsgeschwindigkeit sinkt konsequent mit steigender Betriebs- und Kalzinierungstemperatur. Die schnellste Antwort ist folglich für die Sensorgruppen 1-3 und 4-6 bei tieferen Betriebstemperaturen zu erwarten.

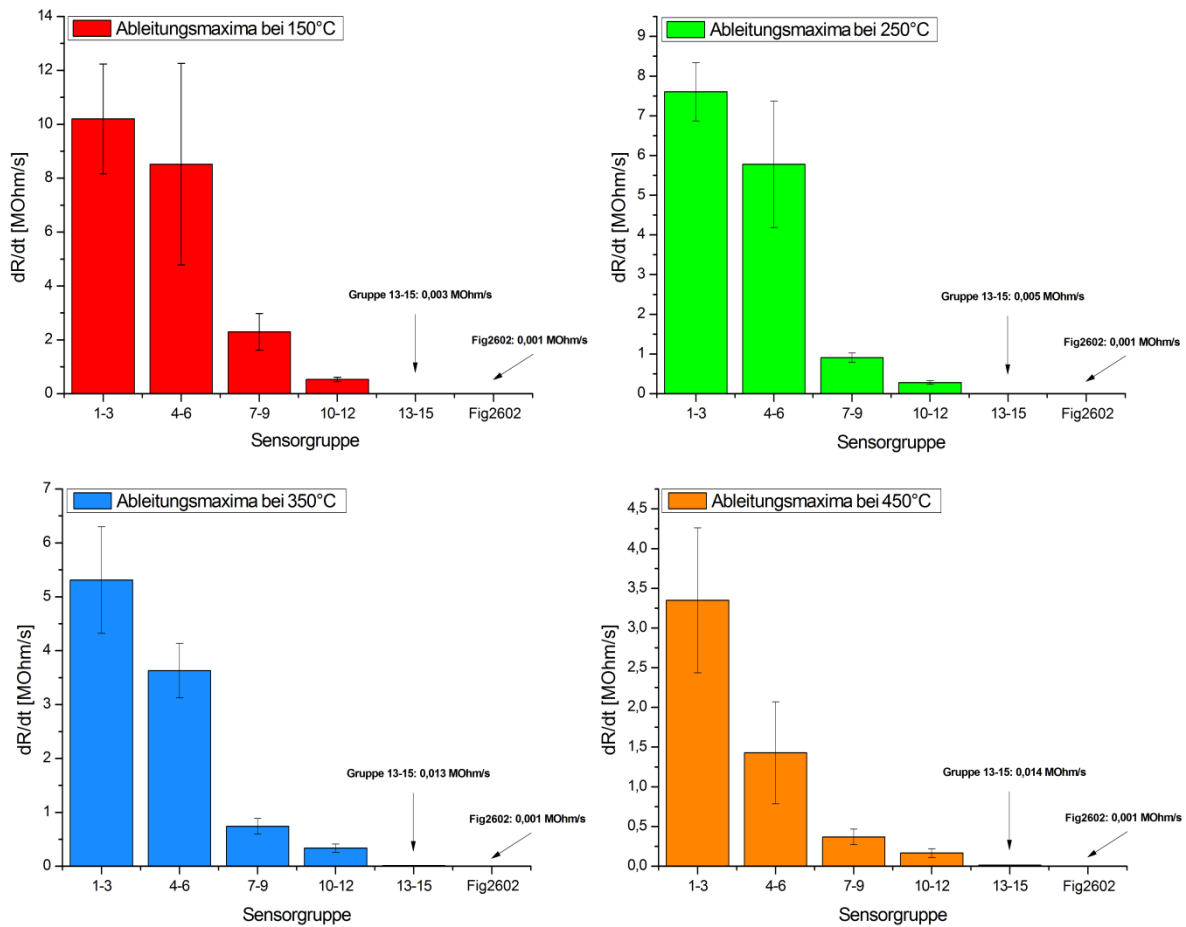


Abbildung 55: Ableitungsmaxima aller Sensorgruppen für untersuchte Betriebstemperaturen (bezogen auf NO_2).

Hierbei muss hervorgehoben werden, dass alleine die langsamste Gruppe 13-15 immer noch bis um das 10-fache schneller reagiert, als der Vergleichssensor.

Zuletzt wurde das Merkmal $t(90)$ analysiert. Die Ergebnisse sind in der **Abbildung 56** zusammengestellt. Für die Fälle, wo die Sensitivität aufgrund des Überschreitens des Widerstandsmessbereichs nicht bestimmt werden konnte, ist auch $t(90)$ nicht bestimmbar (Abhängigkeit von nicht bestimmbarer R_g).

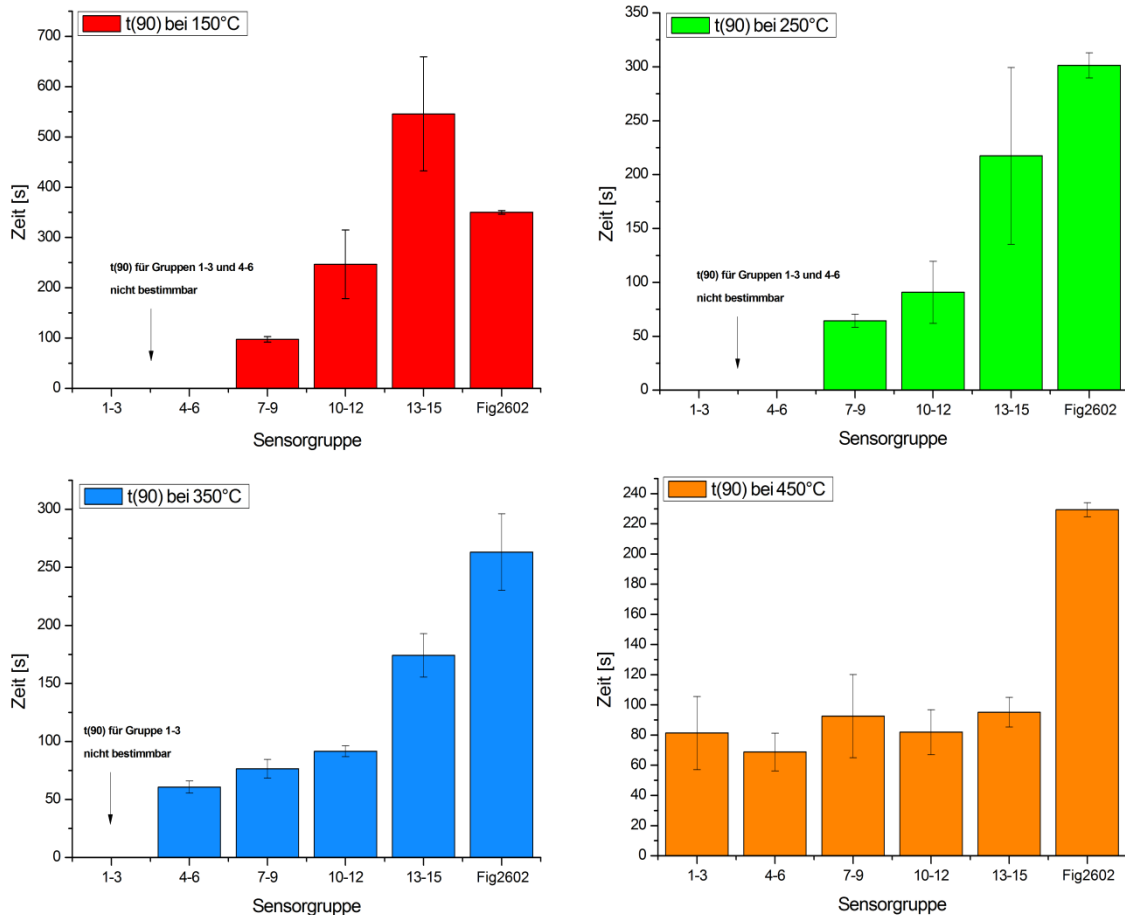


Abbildung 56: $t(90)$ aller Sensorgruppen für untersuchte Betriebstemperaturen (bezogen auf NO_2).

Für mittlere Betriebstemperaturen (350°C und 450°C) verlängert sich die Regenerationszeit mit Kalzinierungstemperatur, wobei sich dieser Einfluss bei 450°C wieder relativiert. Für tiefe Betriebstemperaturen (150°C) sind die Regenerationszeiten wesentlich länger. Die schnellste (messbare) Regeneration zeigt Gruppe 4-6 bei 350°C. Das Signal verliert 90% der Intensität nach 61 Sekunden ab Anfang des Spülvorgangs. Vergleichbar gute Ergebnisse liefert Gruppe 7-9.

Zusammenfassend kann folgendes festgehalten werden:

- Die Sensitivitäten der hergestellten Sensoren sind bei tieferen Betriebstemperaturen und tieferen Kalzinierungstemperaturen 100 bis 500-fach größer als die Sensitivität des Vergleichssensors.
- Die Antwortgeschwindigkeit folgt demselben Trend – für tiefe Betriebs- und Kalzinierungstemperaturen reagieren die hergestellten Sensoren zum Teil um 4 Zehnerpotenzen schneller als der Vergleichssensor.

- Die Regenerationszeit verkürzt sich für tiefere Kalzinierungstemperaturen und bleibt im mittleren Betriebstemperaturbereich annähernd unverändert.

4.3.1.2 Einfluss der Analytenkonzentration auf das Verhalten der Sensoren

Das Verhalten der hergestellten Sensoren bei 150°C ist zwar im Hinblick auf die Detektion von NO₂ von großem Interesse, kann jedoch apparaturbedingt nicht ausgiebig untersucht werden (unzureichend großes). Für die Detektion von CO sind tiefe Temperaturen wenig interessant. Außerdem haben die vorangegangenen Untersuchungen gezeigt, dass bei höheren Betriebstemperaturen (450°C) die Antworten auf NO₂ geschwächt und die auf CO gestärkt werden (hierbei gilt zu beachten, dass NO₂/CO Gemische hier nicht untersucht wurden). Dennoch bleibt die Sensitivität auf CO vergleichbar mit Fig2602 – die hergestellten Sensoren bringen folglich keinen Mehrwert im Hinblick auf die Detektion von CO. Aus den dargestellten Gründen wurde entschieden, den Einfluss der Analytenkonzentration auf das Verhalten der Sensoren bei mittleren Betriebstemperaturen (250°C und 350°C) zu untersuchen. Folgende Konzentrationen wurden sowohl für CO als auch für NO₂ betrachtet: 1 ppm, 5 ppm und 25 ppm. Die Reihe wurde im Nachhinein durch die Daten der vorherigen Untersuchungen (für 10 ppm) ergänzt. Hiermit ergab sich folgende Konzentrationsreihe: 1 ppm, 5 ppm, 10 ppm, 25 ppm. Kleinere Konzentrationen waren mit der vorhandenen Apparatur nicht realisierbar aber auch für spätere Anwendung zur Detektion von Explosivstoffen von geringfügigem Interesse (bei der Zersetzung von makroskopischen Mengen der Explosivstoffe in relativ kleinem Volumen ist von Konzentrationen mindestens im unteren ppm Bereich auszugehen).

4.3.1.2.1 Sensitivität

Abbildung 57 zeigt die Sensitivitäten der Sensorgruppe 1-3 bezogen auf beide Testgase. Für CO konnte bei 250°C lediglich bei einer Konzentration von 10 ppm Sensitivität bestimmt werden. Für beide Temperaturen liegen die Sensitivitäten unterhalb der entsprechenden Werte des Vergleichssensors. Im Gegensatz dazu steigt die Sensitivität auf NO₂ bereits bei Analytenkonzentration von 5 ppm für beide Temperaturen auf das Vielfache der Sensitivität des Vergleichssensors. Bei 10 und 25 ppm ist die Antwort der Sensoren außerhalb des Messbereichs, was der Sensitivität von über 1200 entspricht.

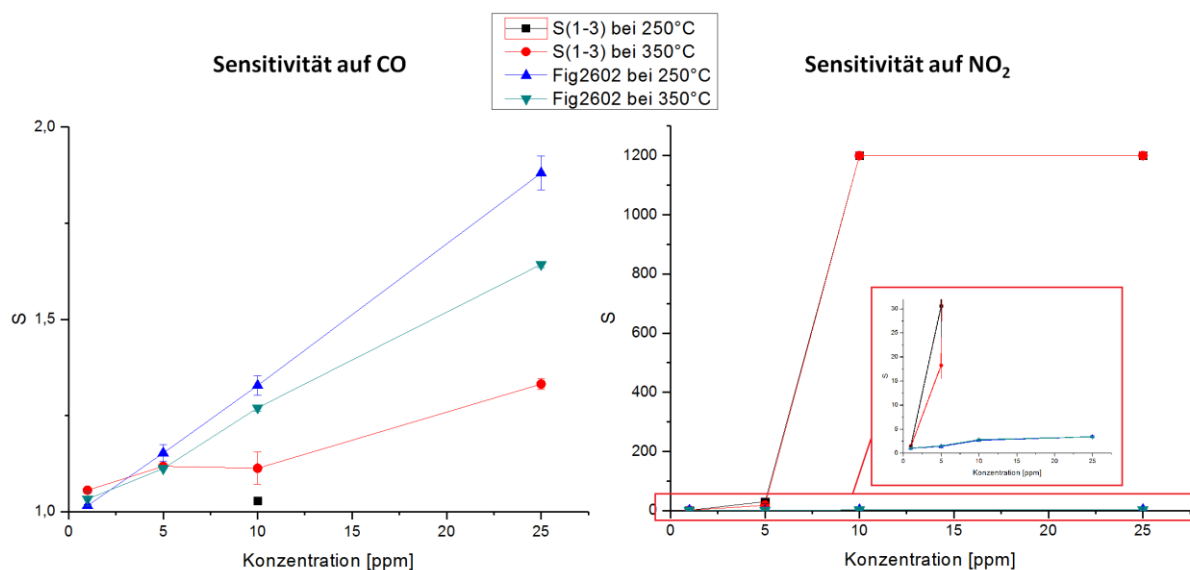


Abbildung 57: Sensitivität der Sensorgruppe 1-3 in Bezug auf CO und NO₂.

Sensorgruppe 4-6 zeigt vergleichbares Verhalten, wobei die Sensitivität auf NO₂ mit steigender Konzentration langsamer zunimmt (**Abbildung 58**).

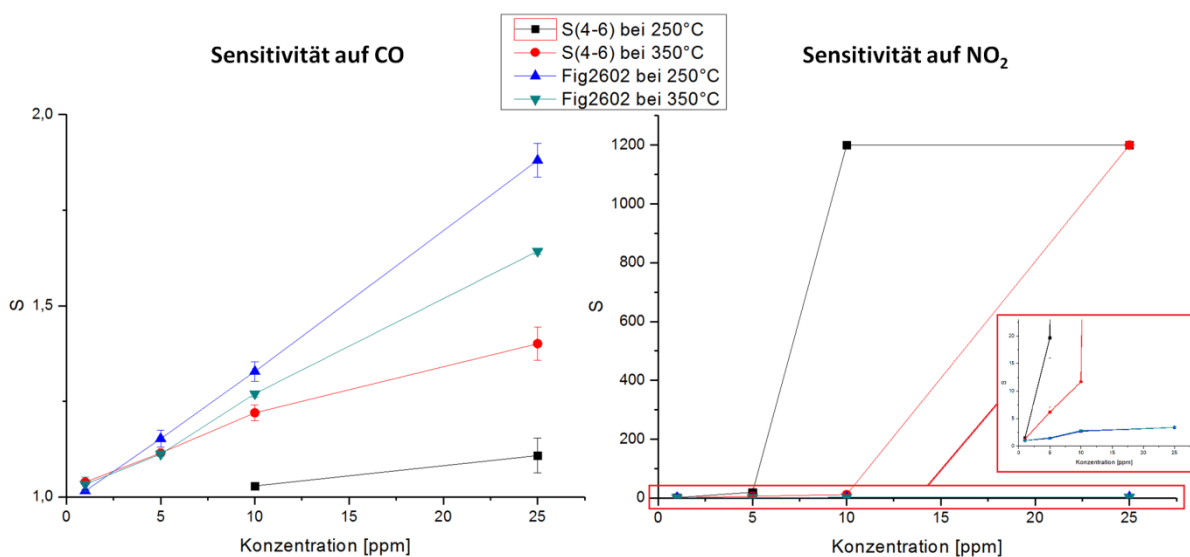


Abbildung 58: Sensitivität der Sensorgruppe 4-6 in Bezug auf CO und NO₂.

Die Sensitivität für Sensorgruppe 7-9 zeigt dieselben Tendenzen (**Abbildung 59**) – für CO liegt sie unterhalb der Werte des Vergleichssensors und für NO₂ ist die Sensitivität der untersuchten Sensoren deutlich größer. Für diese Gruppe spielt die Betriebstemperatur eine wichtigere Rolle. Werden die Sensoren bei 250°C betrieben, steigt die Sensitivität auf über 350 (bei 25 ppm des Analyten). Bei 350°C erreicht sie bei derselben Konzentration lediglich den Wert 20.

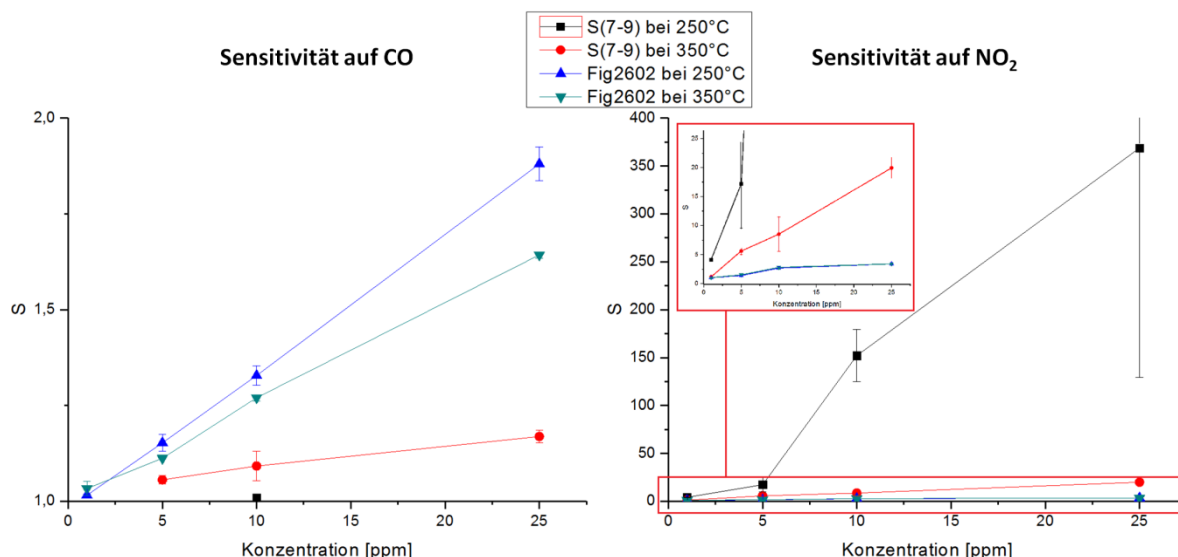


Abbildung 59: Sensitivität der Sensorgruppe 7-9 in Bezug auf CO und NO₂.

In der folgenden **Abbildung 60** sind die Sensitivitäten auf CO und NO₂ für Sensorgruppe 10-12 dargestellt. Das Bild für CO ändert sich nicht. Auch die Sensitivität auf NO₂ bleibt, wie gewohnt, weit über den Werten des Vergleichssensors. Allerdings wird beobachtet, dass die Sensitivitätswerte bei 250°C deutlich unterhalb der entsprechenden Werte der Sensorgruppe 7-9 liegen.

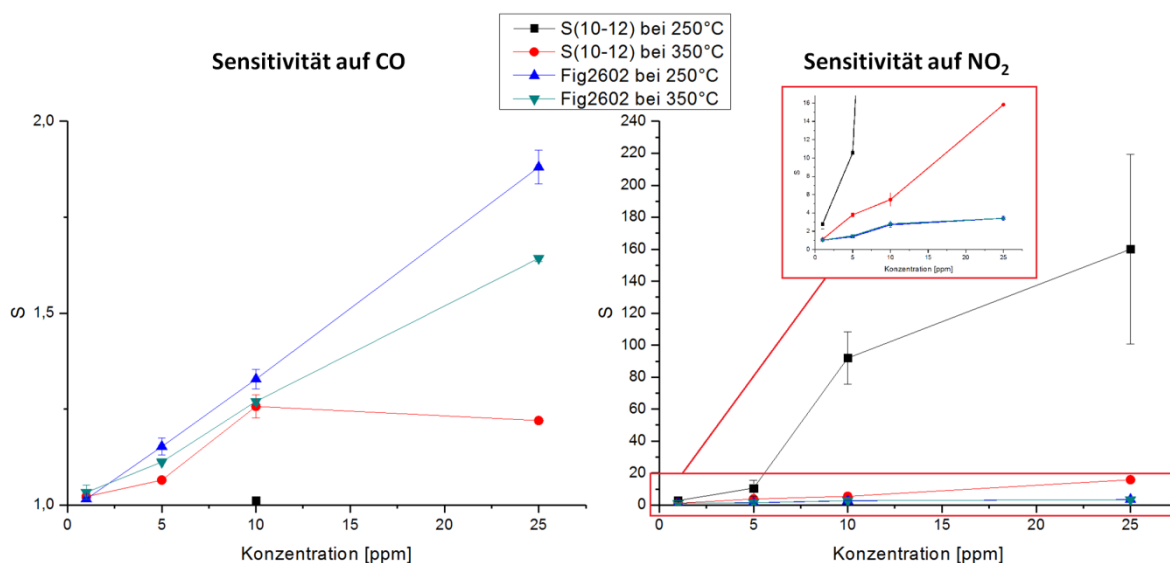


Abbildung 60: Sensitivität der Sensorgruppe 10-12 in Bezug auf CO und NO₂.

Analoges Verhalten wird auch für Sensorgruppe 13-14 beobachtet, wobei die Sensitivitätswerte im Vergleich zur vorher beschriebenen Sensorgruppen weiterhin sinken (**Abbildung 61**).

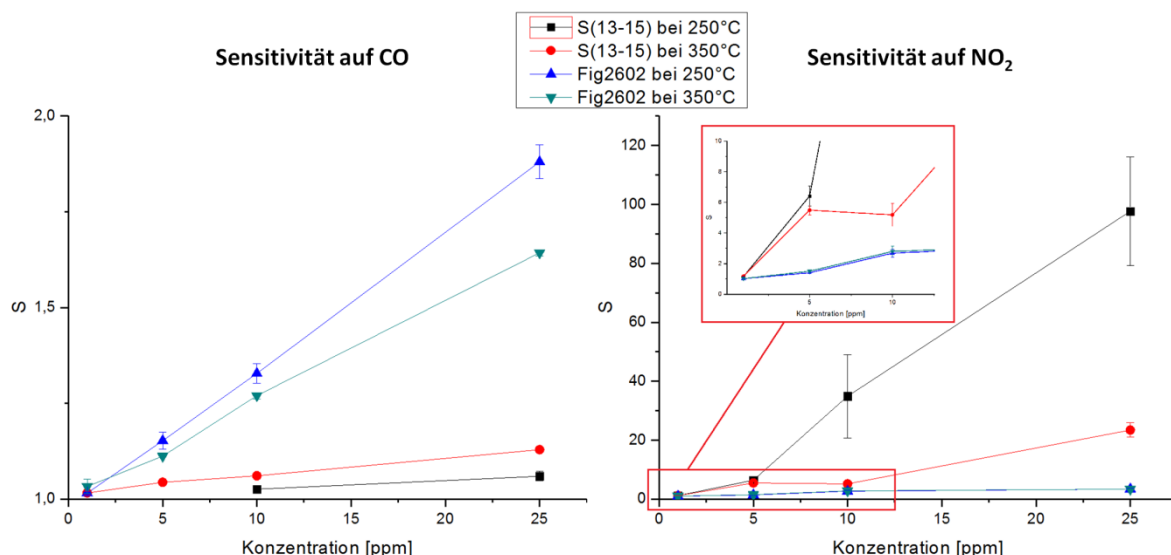


Abbildung 61: Sensitivität der Sensorgruppe 13-15 in Bezug auf CO und NO₂.

Zusammenfassend können folgende Tendenzen für die Sensitivität festgehalten werden:

- Die Sensitivität aller Sensorgruppen steigt erwartungsgemäß mit steigender Analytenkonzentration
- Für CO ist die Sensitivität proportional zur Betriebstemperatur. Für NO₂ stehen diese Größen im antiproportionalen Zusammenhang.
- Die untersuchten Sensorgruppen zeigen für alle untersuchte Konzentrationen und Betriebstemperaturen niedrigere Sensitivität auf CO im Vergleich zu Fig2602. Die Sensitivitätswerte der Sensorgruppen bleiben stets unterhalb von 1,5.
- Die Sensitivität gegenüber NO₂ liegt für alle Sensorgruppen deutlich über den entsprechenden Werten des Vergleichssensors. Für tiefere Temperaturen und höhere Analytenkonzentrationen ist die Sensitivität extrem hoch aber aus technischen Gründen nicht genau bestimmbar.

Schließlich wurde ein Vergleich mit Literaturwerten des MOX Gassensors UST7330 durchgeführt. Die 7er Reihe der UST Sensoren ist speziell für die Detektion von Stickoxiden entwickelt worden. Ein Vertreter dieser Reihe, UST7333 (baugleich mit UST7330), wurde für Untersuchungen in Bezug auf Explosivstoffdetektion eingeplant. Dementsprechend ist dieser Vergleich insofern interessant, dass auf diesem Weg erste Aussagen über die Plausibilität des Einsatzes der hergestellten Sensoren auf dem Gebiet der Explosivstoffdetektion gemacht werden können. Dem Datenblatt für UST7330 konnten die Sensitivitäten auf NO₂ bei 200°C für geringe

Analytenkonzentrationen von 0,01 bis 1 ppm entnommen werden (**Abbildung 62**)^[103].

Typical sensor characteristics to selected test gases

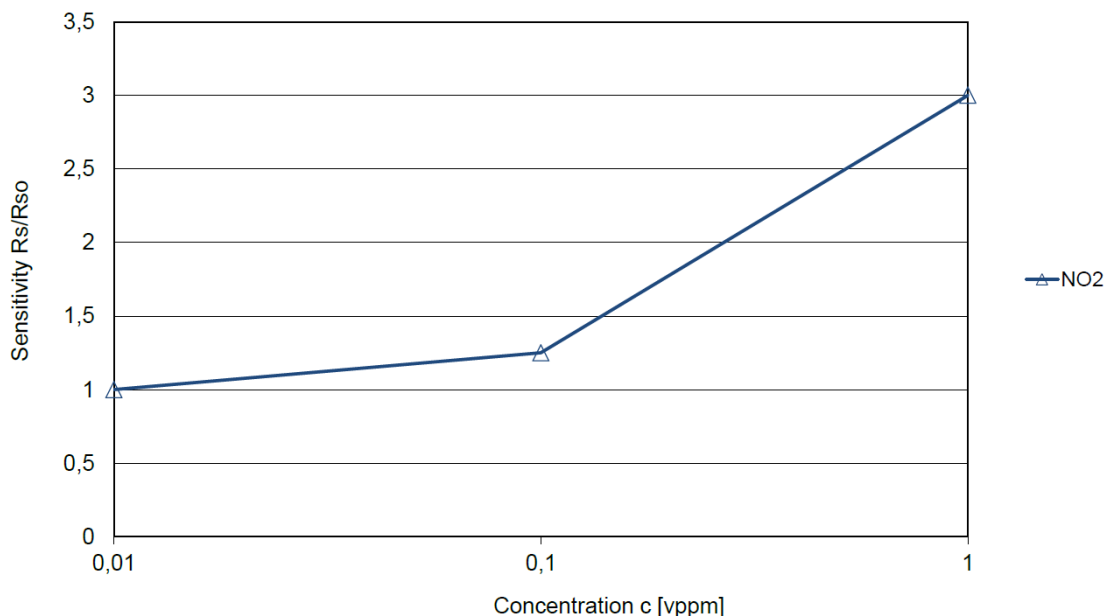


Figure 1: GGS 7330 T - Sensitivity characteristics on exposure to NO₂ (T_H = 200 °C)

$R_s/R_{s0} = \pm 30 \%$

Abbildung 62: Literaturbekannte Sensitivitätswerte für MOX Gassensor UST7330^[103].

Hiermit ist der Vergleich mit den Sensitivitätswerten bei 250°C und Analytenkonzentration von 1 ppm möglich. Die Werte für alle Sensorgruppen sowie für UST7330 sind in **Tabelle 23** zusammengefasst.

Tabelle 23: Vergleich der Sensitivitätswerte für alle Sensorgruppen und UST7330.

	K(1-3)	K(4-6)	K(7-9)	K(10-12)	K(13-15)	UST7330
Sensitivität	1,51	1,50	4,13	2,80	1,16	3,00
Fehler [%]	3,52	2,25	2,80	19,01	0,81	30,00

Da die Sensitivität für UST7330 bei einer tieferen Temperatur bestimmt wurde, wie die Werte der untersuchten Sensorgruppen, ist davon auszugehen, dass die Sensitivitäten der hergestellten Sensoren bei gleicher Betriebstemperatur (200°C anstatt 250°C) etwas höher liegen würden, denn es besteht ein umkehrproportionaler Zusammenhang zwischen Sensitivität auf NO₂ und Betriebstemperatur. Für

Sensorgruppe 7-9 wurde die Sensitivität von rund 4 berechnet – um 33% höher als die Sensitivität eines auf Stickoxide spezialisierten UST Sensors. Auch der Fehler ist hier 10-fach geringer wie der des Vergleichssensors. Grundsätzlich sind die Fehler der hergestellten Sensoren bis auf den der Gruppe 10-12 deutlich geringer als die zum Vergleich herangezogenen Literaturwerte. Dieser Vergleich zeigt, dass die hergestellten Sensoren durchaus für die Detektion von NO₂ eingesetzt werden können, was deren Einsatz auf dem Gebiet der Explosivstoffdetektion ermöglicht.

4.3.1.2.2 Antwortgeschwindigkeit

Neben der Sensitivität ist die Antwortgeschwindigkeit der Sensoren eine wichtige Größe, wenn es um den Einsatz unter realen Arbeitsbedingungen geht. Die Antwortgeschwindigkeiten gehen aus dem oben beschriebenen Merkmal $dR/dt(\max)$ bzw. $dR/dt(\min)$ hervor. Die Extrema der Antwortänderungsraten (Minima für CO und Maxima für NO₂) entsprechen jeweils vom Betrag her der größten erreichten Änderungsgeschwindigkeit des Sensorsignals über die Dauer eines Analytenpulses. Das Vorzeichen gibt Information dazu, ob es sich um Zunahme oder Abnahme des Widerstands in Reaktion auf das Angebot des Analyten handelt.

Abbildung 63 fasst die Daten für Sensorgruppe 1-3 zusammen. Die Antwort der Sensorgruppe 1-3 auf CO konnte bei 250°C lediglich bei einer Analytenkonzentration von 10 ppm bestimmt werden. Hiermit war nur hier das Minimum der Ableitung zugänglich. Für die Betriebstemperatur von 350° waren wiederum alle Minima berechenbar. Die maximale Änderungsgeschwindigkeit des Referenzsensors war im Vergleich zu der der Sensorgruppe 1-3 verschwindend klein. Auch für NO₂ werden deutlich höhere Änderungsgeschwindigkeiten wie die des Fig2602 beobachtet. Für den 25 ppm Analyt ist die maximale Änderungsgeschwindigkeit fast um das 1500-fache größer als die vom Referenzsensor. Die Änderungsgeschwindigkeit bleibt von der Betriebstemperatur scheinbar unbeeinflusst.

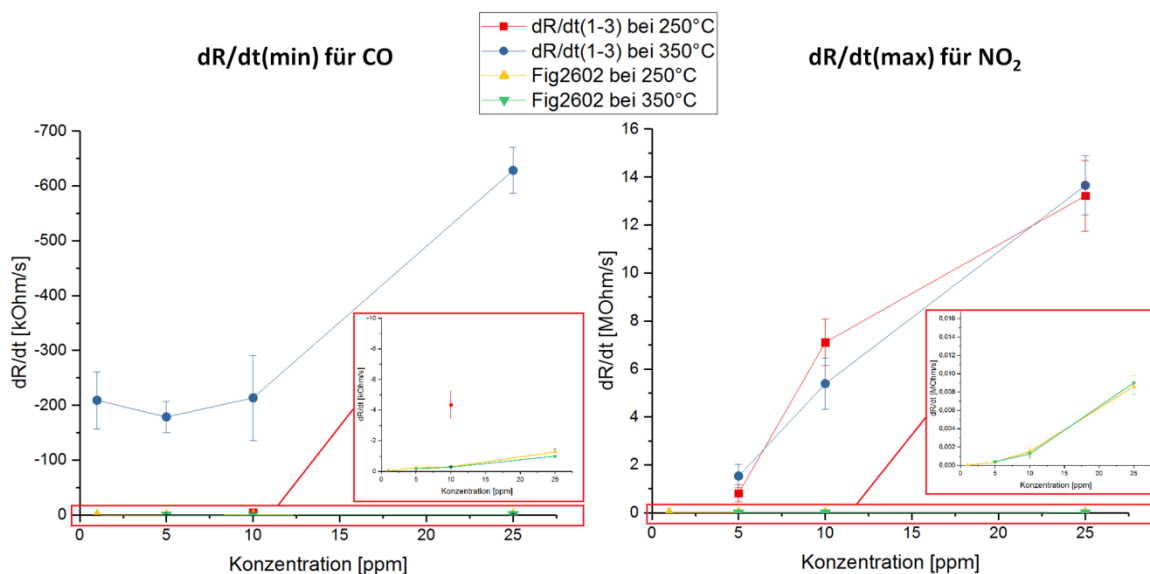


Abbildung 63: Ableitungsextrema der Sensorgruppe 1-3 in Bezug auf CO und NO₂.

Beim Vermessen von NO₂ konnten für die Analytenkonzentration von 1 ppm keine Ableitungsmaxima bestimmt werden. Aufgrund der geringen Sensorantwort gehen die Ableitungsmaxima im Signalrauschen unter. Bis auf eine Ausnahme (Sensorgruppe 4-6 bei 250°C) wiederholt sich dieses Bild für alle Sensorgruppen und Betriebstemperaturen – das Maximum der Ableitung ist für NO₂ Konzentration von 1 ppm nicht bestimmbar.

Beim Auswerten der Änderungsgeschwindigkeiten für Sensorgruppe 4-6 wurden ähnliche Ergebnisse wie für Sensorgruppe 1-3 erzielt (**Abbildung 64**). Anscheinend ist es für die Antwortgeschwindigkeit nicht entscheidend, ob die Sensoren in einem oder in zwei Schritten geheizt wurden.

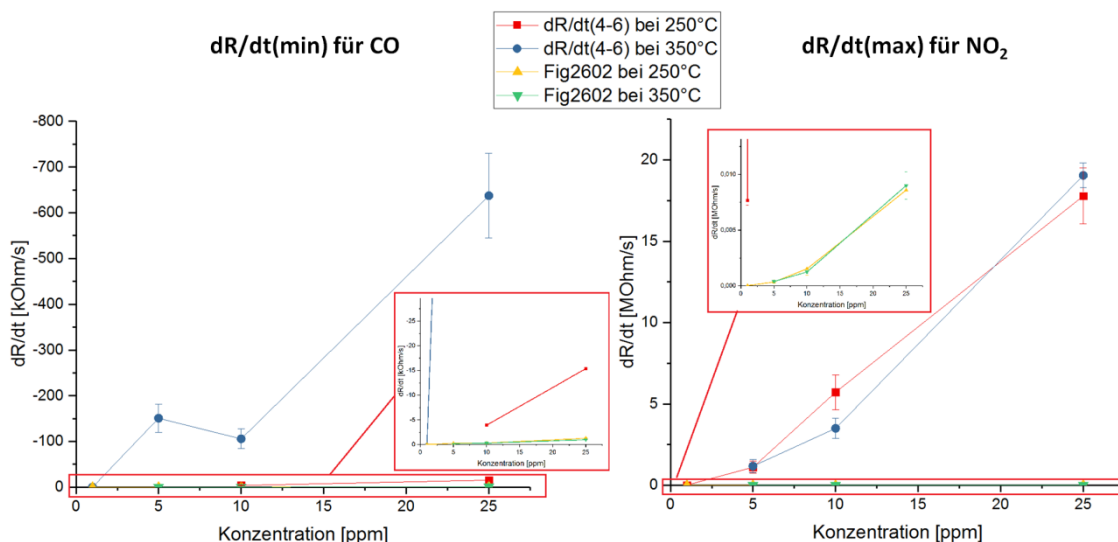


Abbildung 64: Ableitungsextrema der Sensorgruppe 4-6 in Bezug auf CO und NO₂.

Im Vergleich zu den Sensorgruppen 1-3 und 4-6 zeigt die Gruppe 7-9 deutlich kleinere Änderungsgeschwindigkeiten. Für CO konnten keine Daten für die Betriebstemperatur von 250°C erhoben werden. Bei 350°C aber sind die Änderungsgeschwindigkeiten zum Teil um das 10-fache kleiner geworden (**Abbildung 65**). Auch für NO₂ haben sich die Geschwindigkeiten halbiert. Das Erhöhen der Kalzinierungstemperatur von 500°C (Gruppen 1-3 und 4-6) auf 600°C (Gruppe 7-9) hat folglich eine negative Auswirkung auf die Antwortgeschwindigkeit, wobei diese Auswirkung für CO deutlich stärker zum Tragen kommt.

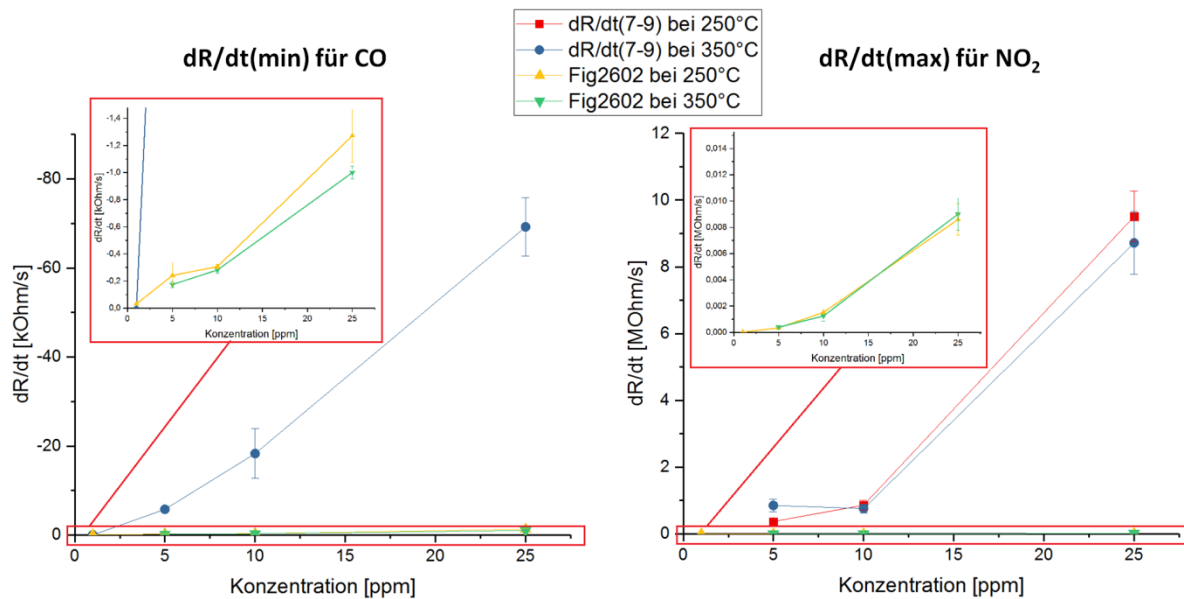


Abbildung 65: Ableitungsextrema der Sensorgruppe 7-9 in Bezug auf CO und NO₂.

Diese Tendenz ist auch beim Vergleich der bei Kalzinierungstemperatur von 600°C und 700°C hergestellten Sensoren (Gruppe 7-9 bzw. 10.12) zu beobachten. Diesmal aber sind die Auswirkungen auf die Änderungsgeschwindigkeit der Antwort auf NO₂ und der auf CO vergleichbar. Alle Extrema der Änderungsraten wurden vom Betrag her um das 2- bis 3-fache geringer (**Abbildung 66**).

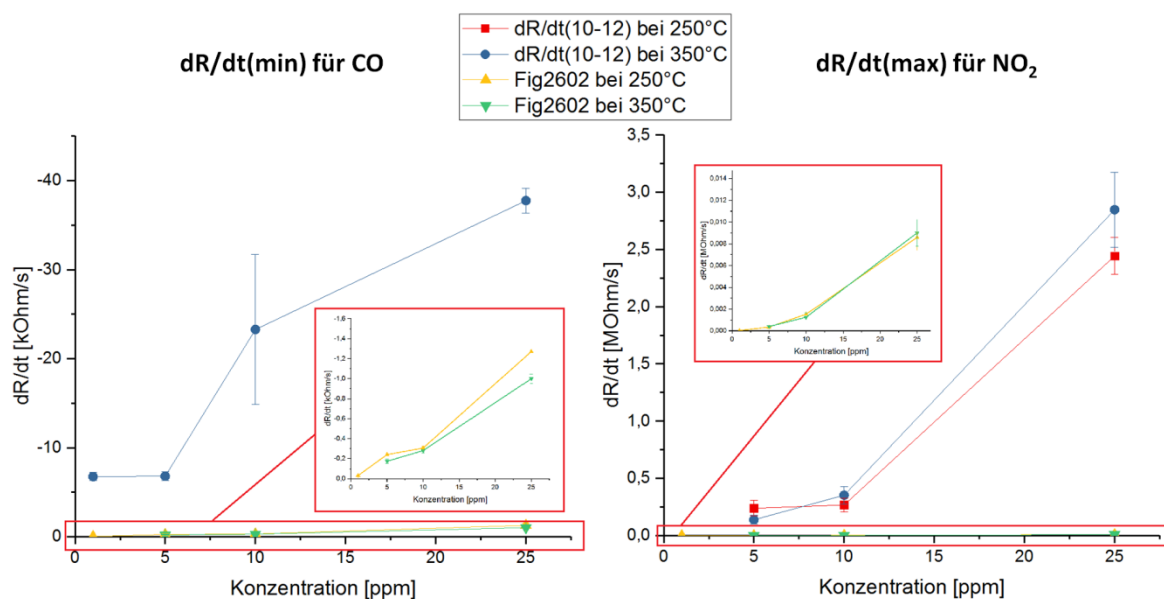


Abbildung 66: Ableitungsextrema der Sensorgruppe 10-12 in Bezug auf CO und NO₂.

Alle bisher diskutierten Sensorgruppen reagieren deutlich schneller als der Vergleichssensor Fig2602. Anders sieht es für die Sensorgruppe 13-15 aus (**Abbildung 67**). Werden die Sensoren bei einer Kalzinierungstemperatur von 800°C hergestellt, so bleibt die maximale Änderungsgeschwindigkeit der Antwort auf CO mit der des Fig2602 vergleichbar. Bei der Betriebstemperatur von 250°C und Analytenkonzentration von 25 ppm sind die zu der Gruppe 13-15 zugehörigen Sensoren sogar langsamer als die Referenz. Für geringere Konzentrationen waren die Daten bei dieser Arbeitstemperatur nicht zugänglich, wobei es zu erwarten ist, dass auch bei kleineren Konzentrationen die Referenzwerte nicht erreicht werden. Die Antwort auf NO₂ erfolgt zwar immer noch um das 10-fache schneller als die von Fig2602, allerdings, wenn man mit dem fast 1500-fachen Unterschied zwischen Sensoren der Gruppen 1-3 bzw. 4-6 und Fig2602 vergleicht, wird es deutlich, wie stark die Antwortgeschwindigkeit auf NO₂ mit steigender Kalzinierungstemperatur abnimmt. Der Grund für diese Abnahme liegt vermutlich in der sich bei größeren Kalzinierungstemperaturen ändernder Schichtzusammensetzung.

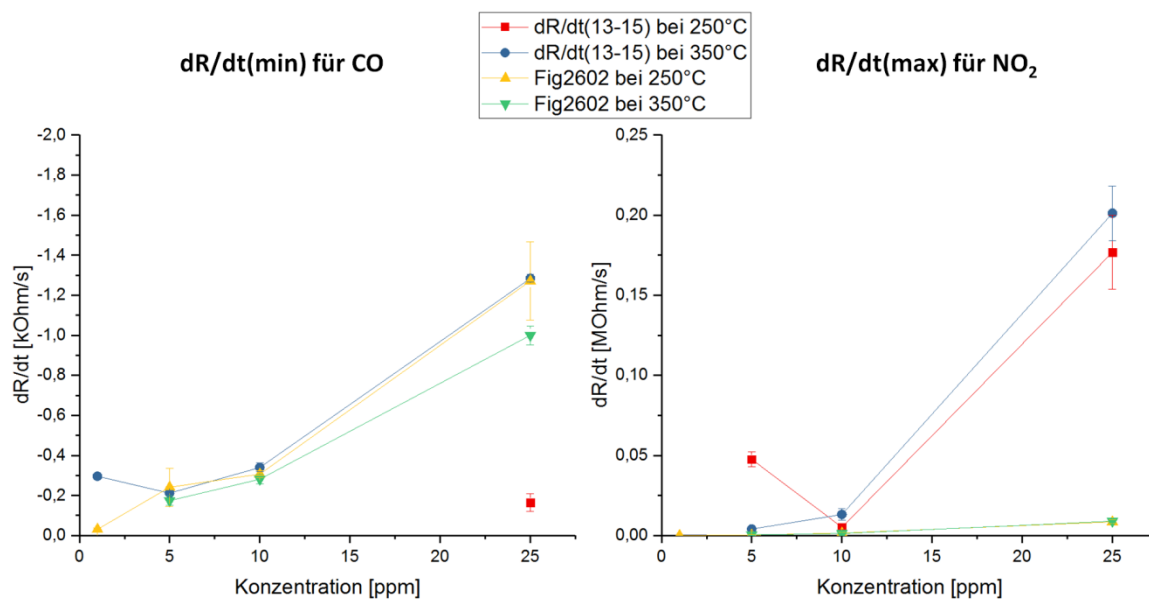


Abbildung 67: Ableitungsextrema der Sensorgruppe 13-15 in Bezug auf CO und NO₂.

Zusammenfassend konnten folgende Abhängigkeiten der maximalen Antwortänderungsgeschwindigkeit festgestellt werden:

- Bis auf die Sensorgruppe 13-15 weisen alle Sensoren deutlich schnellere Änderungsgeschwindigkeiten als der Vergleichssensor Fig2602 auf. Dies betrifft sowohl die Antwort auf CO als auch die auf NO₂.
- Die maximale Änderungsgeschwindigkeit für beide Analyte sinkt mit steigender Kalzinierungstemperatur bleibt aber (zumindest für NO₂) von der Betriebstemperatur scheinbar unbeeinflusst.

4.3.1.2.3 Regenerationsgeschwindigkeit

Das dritte wichtige Merkmal das die Sensoreigenschaften betrifft ist die Regenerationsgeschwindigkeit. In realen Einsatzszenarien ist es wichtig, die Zeit zwischen einzelnen Untersuchungen möglichst kurz zu halten, um großen Durchsatz zu gewährleisten. Als Maß für die Regenerationsgeschwindigkeit wurde $t(90)$ gewählt – die Zeit, die vergehen muss, damit das Sensorsignal 90% seiner Intensität verliert. Je größer die Regenerationsgeschwindigkeit ist, desto kürzer wird diese Zeitspanne. Folglich können über den Vergleich der $t(90)$ Werte auch die Regenerationsgeschwindigkeiten miteinander verglichen werden.

Die Untersuchung der $t(90)$ Werte für die Sensorgruppe 1-3 konnte für die Betriebstemperatur von 350°C und für Konzentrationen ab 5 ppm durchgeführt werden (**Abbildung 68**). Bei tieferer Temperatur von 250°C bzw. beim Angebot von 1 ppm CO bei 350°C war die Bestimmung von $t(90)$ unmöglich, weil die dazu

benötigten Werte nicht extrahiert werden konnten (zu starkes Signalrauschen). Auch für NO_2 waren viele Werte nicht zugänglich. Bei der Analytenkonzentration von 1 ppm konnte nur bei der Betriebstemperatur von 250°C die entsprechenden Werte ermittelt werden. Für die Konzentrationen von 10 und 25 ppm konnten die $t(90)$ Werte nicht ermittelt werden, da die zur Berechnung benötigten Sensorwiderstände aufgrund des nicht ausreichenden Messbereichs nicht genau ausgelesen werden konnten. Würde man sich anstatt des realen Maximalwerts auf den höchsten messbaren Wert beziehen, so wären die berechneten Regenerationszeiten deutlich länger als in der Realität. Aufgrund dem Mangel an Datenpunkten kann nur zu den Regenerationszeiten nach Angebot von CO bei der Betriebstemperatur von 350°C Aussagen bezüglich den Tendenzen gemacht werden: die Regenerationszeit bleibt von der Analytenkonzentration beinahe unbeeinflusst, wobei sie ständig deutlich kürzer als die von Fig2602 ausfällt.

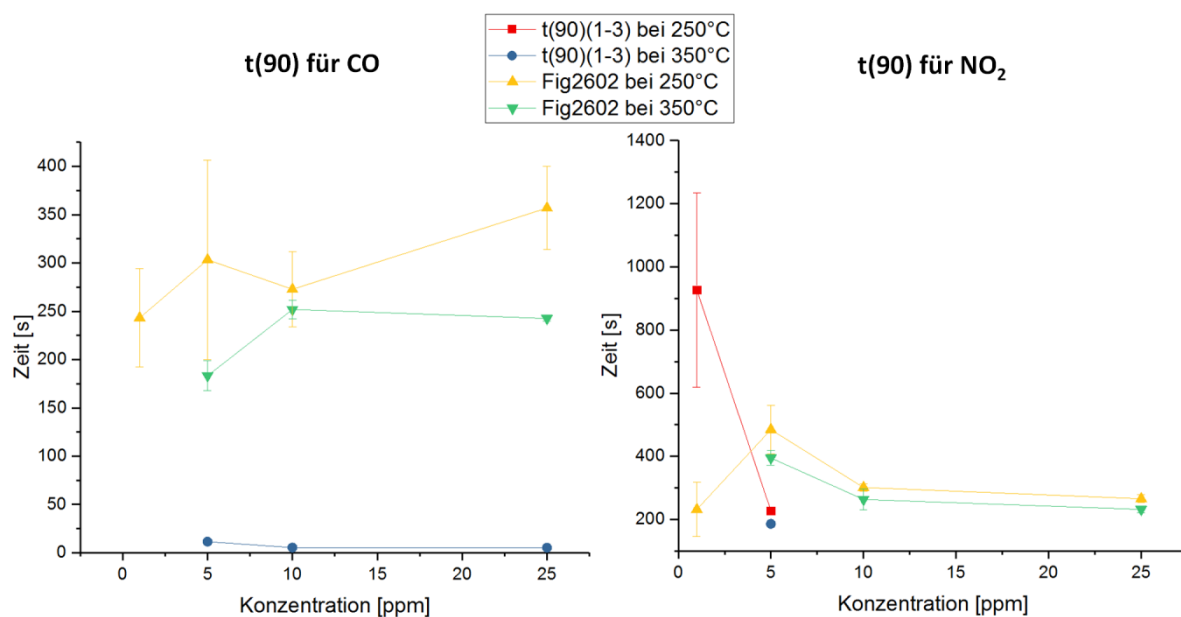


Abbildung 68: $t(90)$ der Sensorgruppe 1-3 in Bezug auf CO und NO_2 .

Sensorgruppe 4-6 zeigt analoges Verhalten – die Anzahl der Kalzinierungsschritte scheint auch die Regenerationszeit nicht zu beeinflussen (**Abbildung 69**).

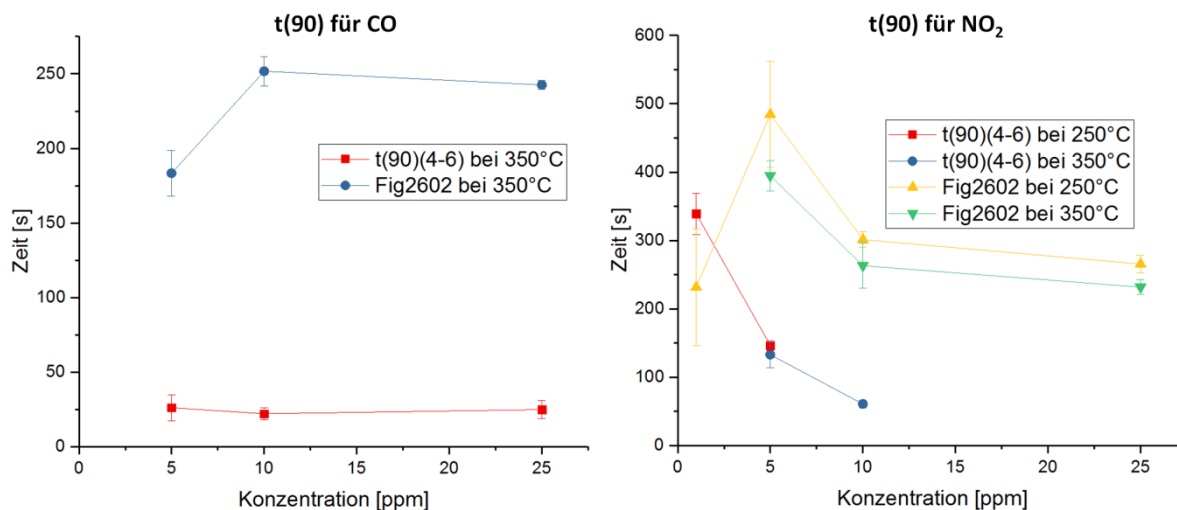


Abbildung 69: $t(90)$ der Sensorgruppe 4-6 in Bezug auf CO und NO₂.

Im Gegensatz zu Gruppen 1-3 und 4-6 können $t(90)$ Werte der Gruppen 7-9 und 10-12 in Bezug auf NO₂ auch bei den Konzentrationen von 10 und 25 ppm bestimmt werden (**Abbildung 70** und **Abbildung 71**). Dies lässt den Vergleich mit Fig2602 zu. Die Sensoren der Gruppen 7-9 und 10-12 regenerieren nach NO₂ Angebot durchschnittlich 2-3-mal schneller als der Vergleichssensor. Das Verhalten gegenüber CO bleibt dagegen unverändert.

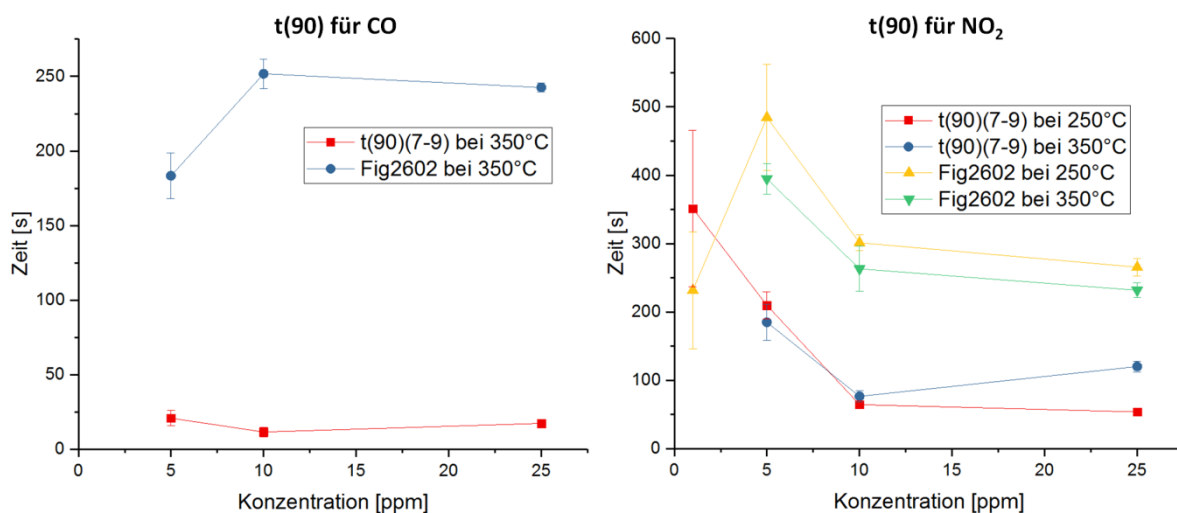


Abbildung 70: $t(90)$ der Sensorgruppe 7-9 in Bezug auf CO und NO₂.

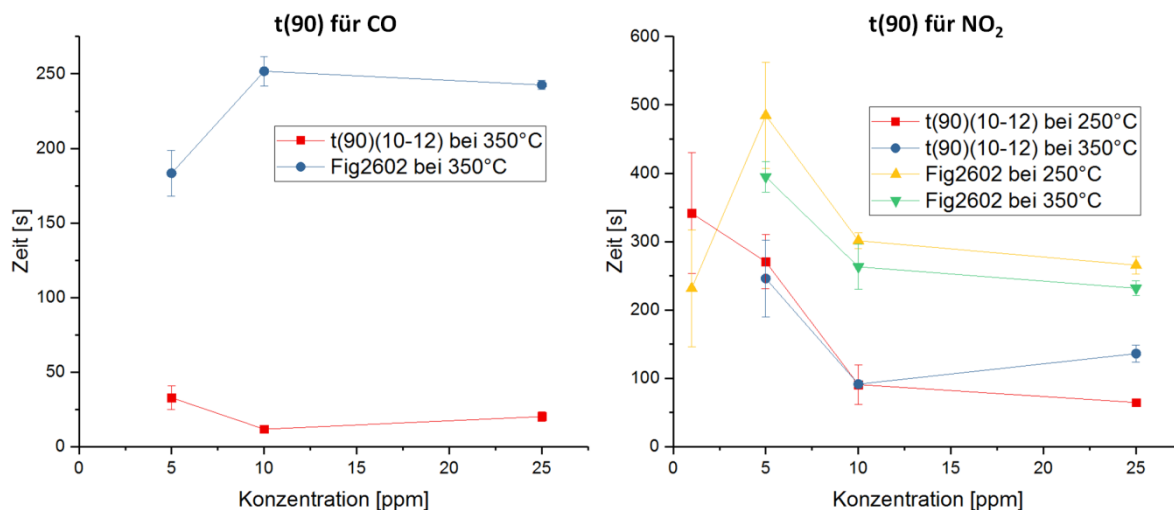


Abbildung 71: $t(90)$ der Sensorgruppe 10-12 in Bezug auf CO und NO₂.

Auch bei der Sensorgruppe 13-15 bleibt das Verhalten gegenüber CO unverändert. Die Regenerationszeit nach Angebot von NO₂ verlängert sich hingegen und landet für höhere Konzentrationen im Bereich des Vergleichssensors (**Abbildung 72**). Bei niedrigen Konzentrationen und tieferer Betriebstemperatur werden die Regenerationszeiten sogar deutlich länger als die von Fig2602.

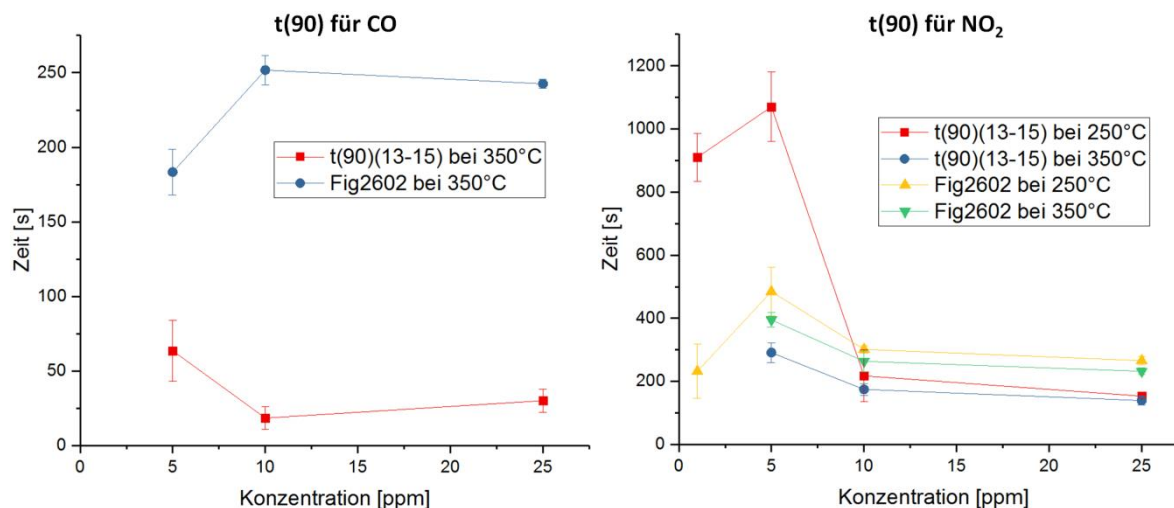


Abbildung 72: $t(90)$ der Sensorgruppe 13-15 in Bezug auf CO und NO₂.

Zusammenfassend können folgende Aussagen zu Regenerationszeiten gemacht werden:

- Für tiefere Betriebstemperaturen kann $t(90)$ für beliebige CO Konzentrationen nicht bestimmt werden, da die Ableitungsextrema vom Signalrauschen überdeckt werden. Die Regenerationszeit nach NO₂ Angebot bleibt hingegen von der Betriebstemperatur unbeeinflusst.

- Die bei 500-700°C hergestellten Sensoren reagieren deutlich schneller als der Vergleichssensor. Bei den Sensoren, die bei 800°C gefertigt wurden verlängert sich die Regenerationszeit nach NO₂ Angebot deutlich, wobei sich das Verhalten gegenüber CO nicht ändert.
- Für die bei tieferen Temperaturen fabrizierten Sensoren können t(90) Werte bei höheren Konzentrationen apparaturbedingt nicht berechnet werden.

Folglich sind für die Detektion von NO₂ eher die bei mittleren Temperaturen gefertigten Sensoren geeignet, die zum Verringern der Kreuzempfindlichkeit auf CO bei tieferen Temperaturen betrieben werden.

4.3.1.3 Auswertung der Tauglichkeit der hergestellten Sensoren zum Einsatz auf dem Gebiet der Explosivstoffdetektion

Da die in diesem Kapitel beschriebenen Sensoren im späteren Verlauf auf ihre Tauglichkeit zum Einsatz auf dem Gebiet der Explosivstoffdetektion untersucht werden sollten, wäre eine Vorauswahl der geeigneten Kandidaten von Interesse. Bei der Umsetzung von Explosivstoffen werden eher höhere Konzentrationen der gasförmigen Zersetzungsprodukte erwartet. Als einer der Hauptprodukte werden Stickoxide erwartet. Folglich wären die Sensoren am besten geeignet, die die besten Charakteristika, was die Detektion von NO₂ bei höheren Konzentrationen betrifft, aufweisen. Außerdem sollte bedacht werden, bei welcher Temperatur die gewählten Sensoren am besten betrieben werden sollten. Folgende Überlegung hilft, die hergestellten Sensoren über diese Fragestellung hinaus untereinander zu vergleichen. Die Sensoren sind umso besser zur Detektion von NO₂ geeignet, je größer die Sensitivität und die Antwortänderungsgeschwindigkeit sind und je kürzer die Regenerationszeit ausfällt. Würde man eine Formel aufstellen wollen, die diese Abhängigkeiten zusammenfasst, so würde sie so aussehen:

$$\text{Eignung} = (\text{Sensitivität} \times \text{Antwortgeschwindigkeit}) / t(90)$$

Die Einheiten einzelner Größen spielen hier keine Rolle – was zählt ist der Zahlenwert. Größerer Wert bedeutet bessere Eignung.

Da größere Analytenkonzentrationen erwartet werden, sind die Merkmale bei Angebot von 10 ppm NO₂ verglichen worden. **Tabelle 24** fasst die extrahierten Merkmale zusammen und gibt die berechneten Eignungswerte an. Einige Werte sind nicht berechenbar aufgrund der nicht extrahierbaren Merkmale.

Tabelle 24: Zusammenfassung der extrahierten Merkmale und der berechneten Eignungswerte. Der optimale Eignungswert ist grün markiert, der zweitbeste – gelb. Werte beziehen sich auf das Angebot von 10 ppm NO₂.

Merkmal	Temp. [°C]	Sensorgruppe					
		1-3	4-6	7-9	10-12	13-15	Fig2602
Sensitivität	150			1190,32	597,20	163,85	2,47
	250			152,02	91,93	34,91	2,69
	350		11,69	8,51	5,45	5,18	2,80
	450	14,94	5,89	3,27	2,76	3,03	2,94
dR/dt [MΩ/s]	150	10,200	8,523	2,297	0,532	0,003	0,001
	250	7,114	5,714	0,858	0,268	0,005	0,002
	350	5,381	3,494	0,759	0,352	0,013	0,001
	450	3,349	1,429	0,370	0,167	0,014	0,001
t(90) [s]	150			98	247	546	350
	250			64	91	217	301
	350		61	77	92	174	263
	450	81	69	93	82	95	229
Eignungswert	150			28,01	1,29	0,00	0,00
	250			2,02	0,27	0,00	0,00
	350		0,67	0,08	0,02	0,00	0,00
	450	0,61	0,12	0,01	0,01	0,00	0,00

Laut Tabelle wäre der Einsatz der Sensorgruppe 7-9 bei der Betriebstemperatur von 150°C bevorzugt (grün markiert). Dennoch waren die Sensorausschläge für diese Sensorgruppe bei tiefen Temperaturen am Rande des Messbereichs. Die Wahrscheinlichkeit, bei Untersuchungen der Explosivstoffe außerhalb des Messbereiches zu liegen ist beachtlich. Um die damit verbundenen Schwierigkeiten bei der nachfolgenden Datenauswertung zu vermeiden, wurde die Entscheidung getroffen, die zweitbeste Option zu wählen (gelb markiert) und die Sensoren der Sensorgruppe 7-9 bei 250°C zu betreiben.

Vollständigkeitshalber wurden die Sensorgruppen auf gleiche Art auf ihre Eignung zur Detektion von CO untersucht. Hierbei sollen die resultierenden Eignungswerte vom Betrag her verglichen werden, denn für CO fallen die Änderungsgeschwindigkeiten definitionsgemäß negativ aus (auf Angebot von CO reagieren die untersuchten Sensoren mit sinkendem Widerstand, wodurch sich das Vorzeichen der Ableitung ändert). **Tabelle 25** verschafft Überblick über die extrahierten Merkmale und Eignungswerte. Der Vergleich erfolgte wie schon für NO₂ bei 10 ppm CO.

Tabelle 25: Zusammenfassung der extrahierten Merkmale und der berechneten Eignungswerte. Der optimale Eignungswert ist grün markiert, der zweitbeste – gelb. Werte beziehen sich auf das Angebot von 10 ppm CO.

Merkmal	Temp. [°C]	Sensorgruppe					
		1-3	4-6	7-9	10-12	13-15	Fig2602
Sensitivität	150						1,40
	250			1,01	1,01	1,03	1,33
	350		1,22	1,09	1,26	1,06	1,27
	450	1,27	1,62	1,63	1,59	1,23	1,18
dR/dt [MΩ/s]	150						-0,382
	250	-4,340	-3,931				-0,307
	350	-213,457	-105,722	-18,295	-23,279	-0,340	-0,281
	450	-376,414	-126,155	-124,692	-54,359	-1,784	-0,166
t(90) [s]	150						282
	250						273
	350	5	22	12	12	18	252
	450	13	32	19	18	27	157
Eignungswert	150						0,00
	250						0,00
	350		-5,85	-1,73	-2,50	-0,02	0,00
	450	-36,42	-6,41	-10,59	-4,80	-0,08	0,00

Der Vergleich der Eignungswerte für die Detektion von CO kann hier nur bei Betriebstemperaturen von 350°C und 450°C durchgeführt werden (nicht extrahierbare Merkmale). Am besten scheint die Sensorgruppe 1-3, betrieben bei 450°C, geeignet zu sein (grün markiert). Interessanterweise, weist die Sensorgruppe 7-9 auch ein großes Potential zur Detektion von CO auf, allerdings bei höheren Betriebstemperaturen (gelb markiert). Anders formuliert, die Sensorgruppe 7-9 kann sowohl zum Detektieren von NO₂ als auch von CO eingesetzt werden. Die Auswahl des gewünschten Verhaltens erfolgt ausschließlich über die Betriebstemperatur.

4.3.2 Charakterisieren mittels Röntgen Spektroskopie

Jeweils ein Vertreter jeder Gruppe der hergestellten Sensoren sollte mittels Röntgen Spektroskopie untersucht werden. Sensoren K-1, K-4, K-7, K-10 und K-13 wurden gewählt. Der jeweilige Sensor wurde mittels eines Adapters in der Apparatur befestigt. Die sensitive Schicht wurde also auf dem Sensorsubstrat untersucht. Folglich wurden Peaks für SnO₂ (angestrebtes Sensormaterial), Al₂O₃ (Material des Sensorsubstrats) und Pt (Material der Elektroden) erwartet. Zinn(II)oxid zählte nicht

zu den erwarteten Produkten, da die Wahrscheinlichkeit des Entstehens für Zinn(II)oxid nur gering ist^[114]. Außerdem wurde jeder der Sensoren bei mindestens 500°C für mindestens 18 Stunden geheizt. Bei diesen Temperaturen würde das eventuell vorhandene Zinn(II)oxid zu elementarem Zinn und Zinn(IV)oxid disproportionieren^[123]. Bei keinem der untersuchten Sensoren konnten die für SnO₂ charakteristischen Peaks detektiert werden. Die Ursache dafür könnte entweder darin liegen, dass kein SnO₂ auf dem Sensor vorhanden ist oder aber es im amorphem Zustand vorliegt. Um festzustellen, welche Option wahr ist, wurden die Sensorsubstrate mittels XPS untersucht.

4.3.3 Charakterisieren mittels XPS

Die Sensorsubstrate der Sensoren K-1, K-4, K-7, K-10 und K-13 wurden von Haltern gelöst und untersucht. Um guten Kontakt mit dem Probenhalter zu gewährleisten wurde für das Sensorsubstrat K-1 Silberpaste eingesetzt. **Abbildung 73** zeigt das erzeugte Spektrum. Der hohe C1s Peak, sowie der Ag3d Peak sind auf die Verschmutzung durch Silberpaste zurück zu führen. Auch die Si2p Peaks resultieren aus Verschmutzungen. Silizium kann auf zwei Wegen auf die Sensoroberfläche gelangen. Zum einen, wird Sn(Py-TFP)₂ ausgehend von einem Silan hergestellt^[90], dessen Überreste als Verschmutzungen auf die Sensoroberfläche transferiert werden können. Zum anderen werden Heizerstrukturen mit einer glasartigen keramischen Schmelze geschützt, die Silizium enthält^[124]. Auch hier können Verunreinigungen der Sensoroberfläche auftreten. Im rot markierten Bereich sind ansatzweise die erwarteten Sn3p Peaks (Sn3p_{1/2} bei etwa 758 eV und Sn3p_{3/2} bei etwa 716 eV) sichtbar.

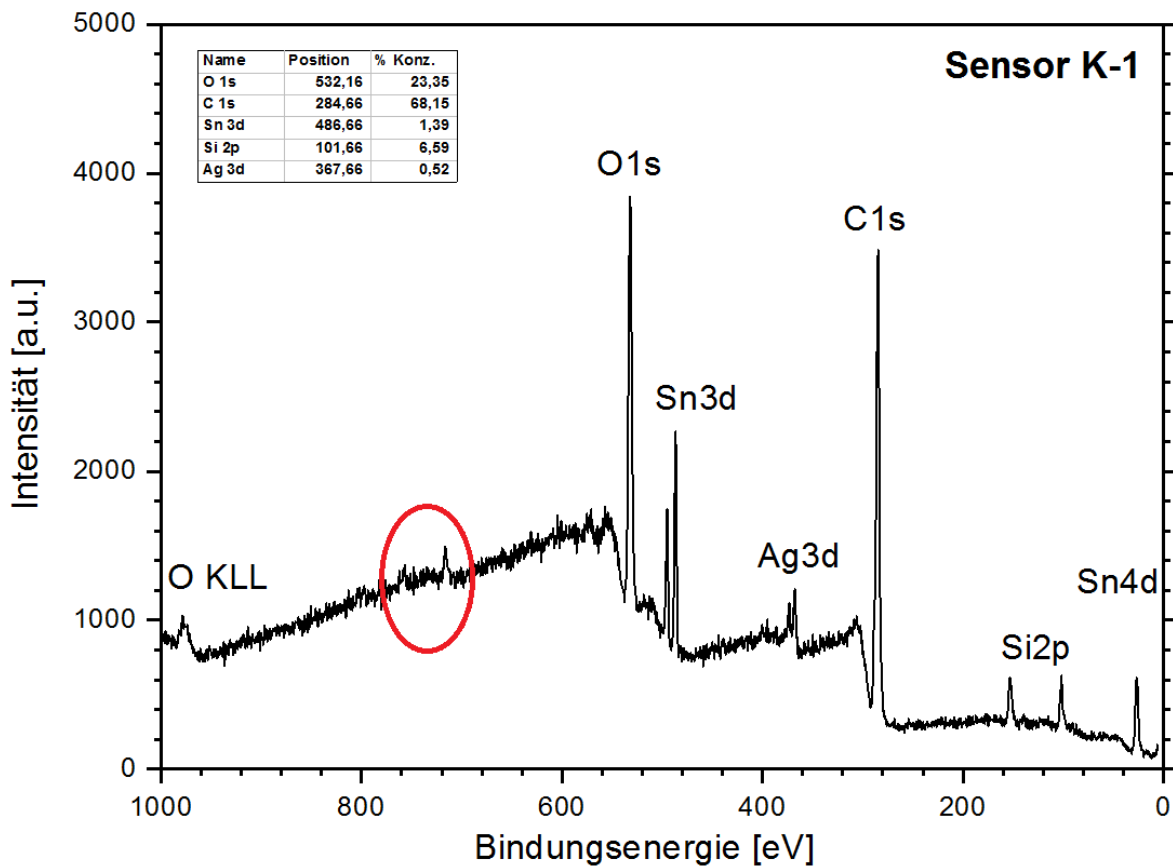


Abbildung 73: XPS Spektrum des Sensors K-1. Im rot umrandeten Bereich sind ansatzweise die Sn3p Peaks erkennbar.

Das Verhältnis von Sauerstoff zu Zinn ist weit vom erwarteten 2:1 entfernt. Der Grund dafür ist, dass nicht nur der Sauerstoff des Zinn(IV)oxids detektiert wird, sondern auch der an der Sensoroberfläche chemisch gebundene^[125]. Der O1s Peak ist in **Abbildung 74** in hoher Auflösung dargestellt. Der Peak enthält einen großen Anteil von chemisch gebundenem Sauerstoff (blau).

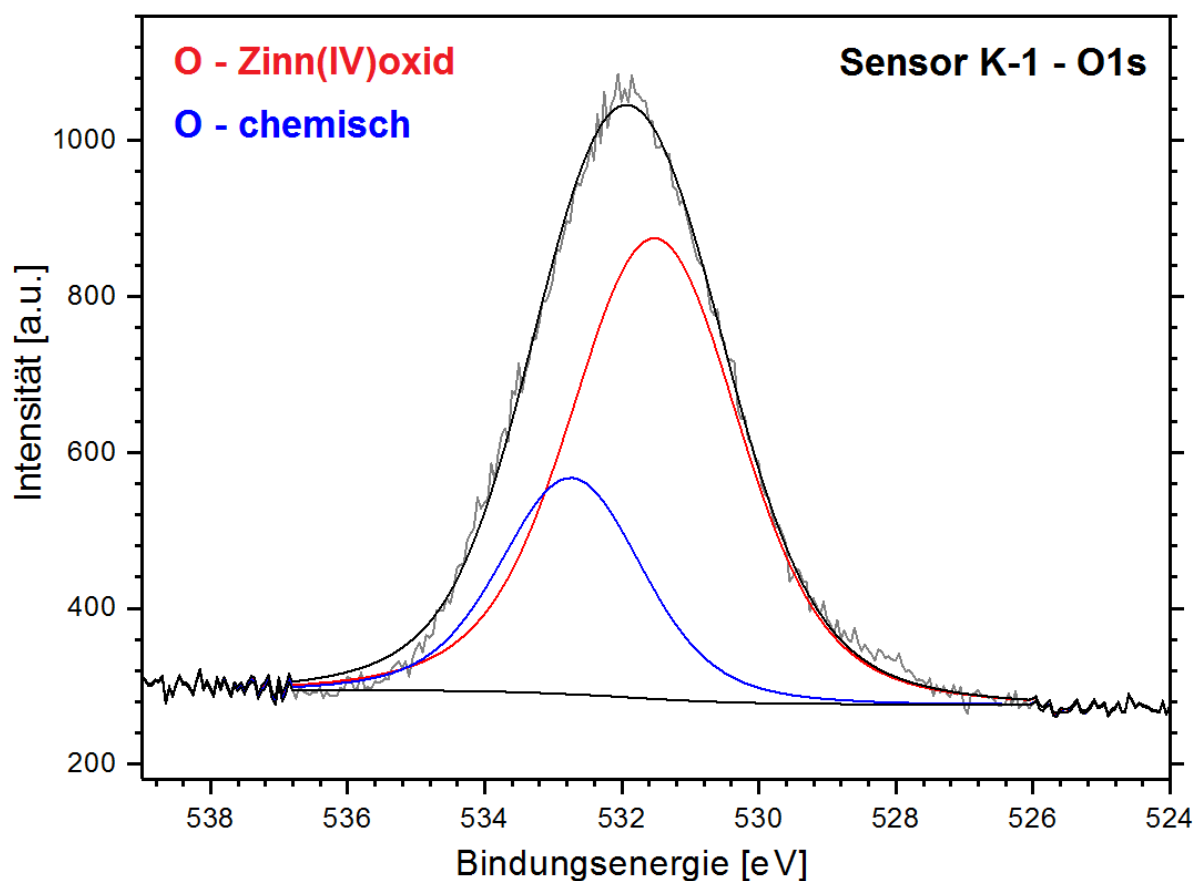


Abbildung 74: Hochaufgelöstes XPS Spektrum des O1s Peaks für Sensor K-1.

Auch die Sn3d Peaks sind typisch für Zinn(IV)oxid^[125]. Die **Abbildung 75** zeigt die Sn3d Peaks in hoher Auflösung.

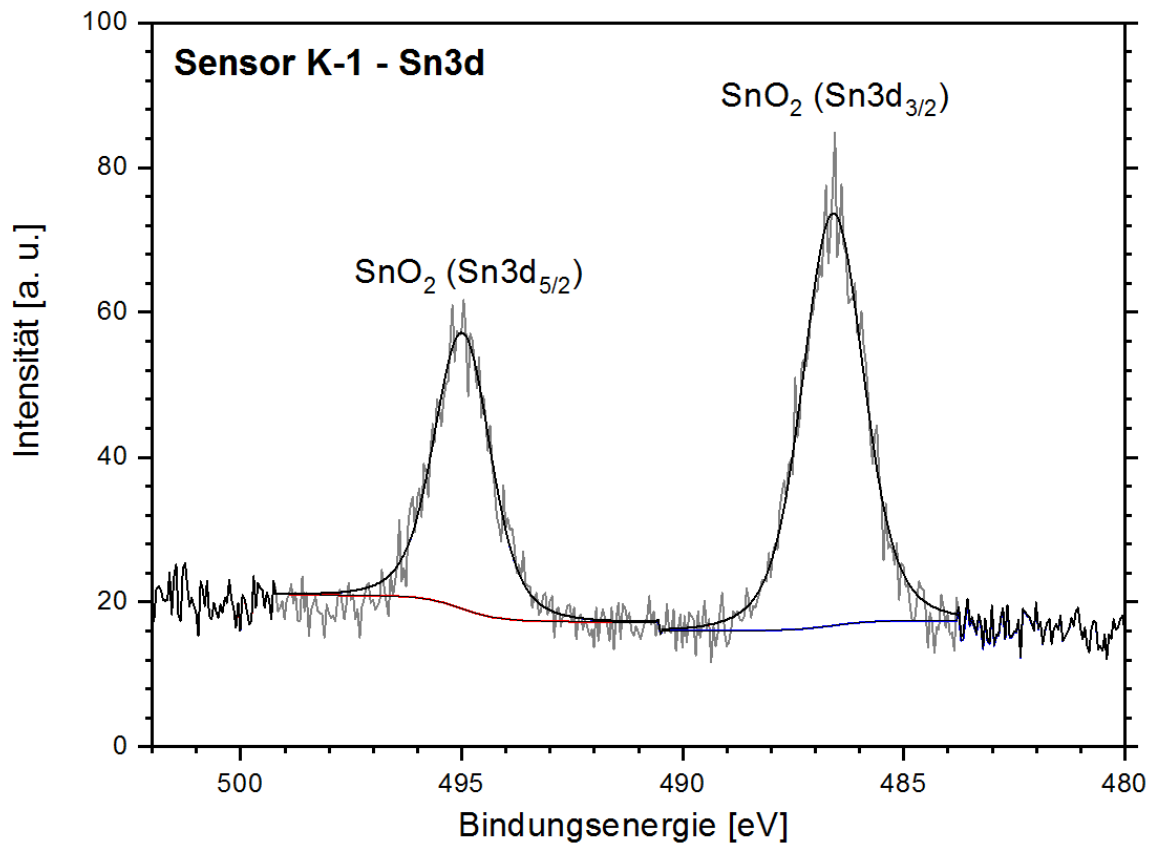


Abbildung 75: Hochaufgelöstes XPS Spektrum der Sn3d Peaks für Sensor K-1.

Hiermit wurde bewiesen, dass sich Zinn(IV)oxid auf dem Sensorsubstrat befindet. Da XRD keine Signale gezeigt hat, ist davon auszugehen, dass das Material in amorpher Form vorliegt.

Der Einsatz von Silberpaste resultierte in einem hohen Kohlenstoff Peak. Es wurde versucht, die Sensorsubstrate K-4, K-7, K-10 und K-13 ohne Silberpaste zu untersuchen. In allen Fällen ist dies gelungen. **Abbildung 76** zeigt die Übersichtsspektren für die untersuchten Sensorsubstrate.

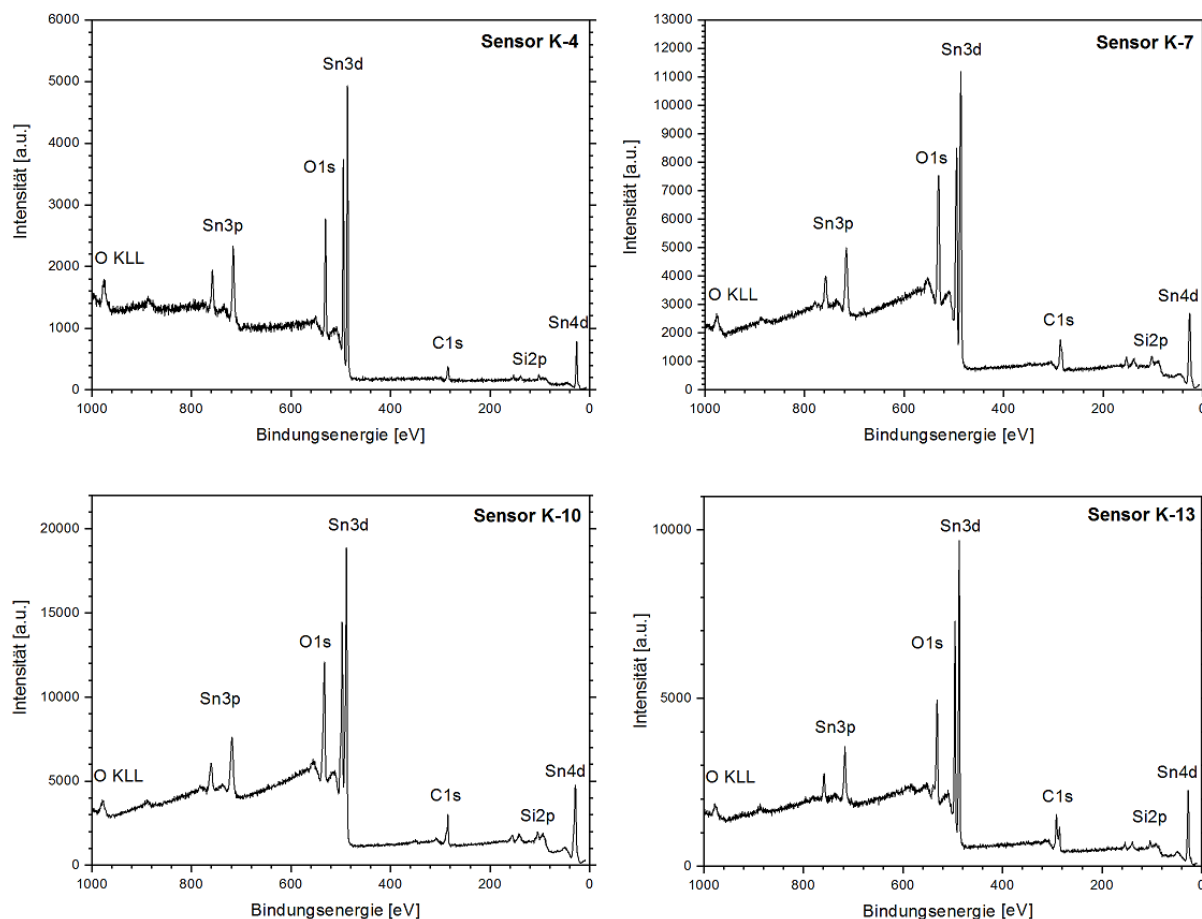


Abbildung 76: XPS Spektren für Sensoren K-4, K-7, K-10 und K-13.

Alle Übersichtsspektren entsprechen exakt den literaturbekannten Spektren für SnO_2 Dünnschichten^[125]. Die nähere Untersuchung der O1s Peaks für alle Sensorsubstrate hat zum gleichen Ergebnis wie bei Sensor K-1 geführt – es ist immer ein großer Anteil an chemisch gebundenem Sauerstoff feststellbar. Hierbei adsorbiert an der Oberfläche der Sensoren K-4, K-7 und K-10 deutlich mehr Sauerstoff als an der Oberfläche von K-1 und K-13 (**Tabelle 26**).

Tabelle 26: Anteile an adsorbiertem und im SnO_2 enthaltenem Sauerstoff für alle untersuchten Sensoren.

Name	Anteil an $\text{O}_{(\text{Sn}^{4+})}$ [%]	Anteil an $\text{O}_{(\text{Luft})}$ [%]
K-1	71,9	28,1
K-4	32,6	67,4
K-7	31,4	68,6
K-10	31,4	68,6
K-13	47,6	52,4

Folglich ist eine zu hohe oder zu niedrige Kalzinierungstemperatur weniger zur Herstellung von MOX Gassensoren geeignet, da die Wechselwirkungen mit der Umgebung abgeschwächt sind.

Sn3d Peaks für Sensorsubstrate K-4 und K-13 sind auch mit denen für Sensor K-1 vergleichbar. Allerdings treten bei Sensorsubstraten K-7 und K-10 links von $\text{Sn3d}_{3/2}$ und $\text{Sn3d}_{5/2}$ Schulter auf, die nicht zugewiesen werden konnten (**Abbildung 77**).

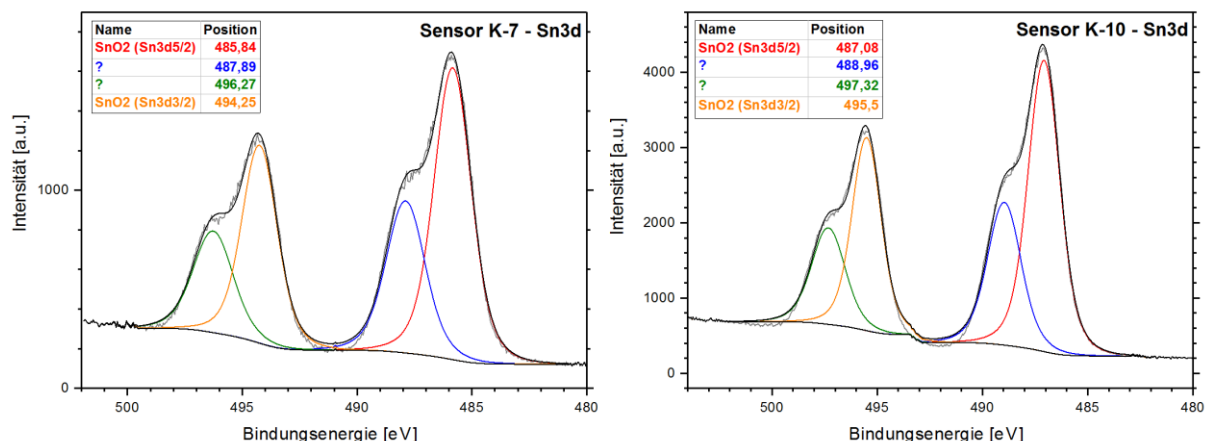


Abbildung 77: Hochauflöste XPS Spektren der Sn3d Peaks für Sensoren K-7 und K-10.

Genauere Untersuchungen sind an dieser Stelle nötig, wurden jedoch aus Zeitgründen nicht durchgeführt.

Grundsätzlich hat die Untersuchung der Sensorsubstrate mit XPS gezeigt, dass auf allen SnO_2 vorliegt. Da das Material mit XRD nicht detektiert werden konnte, muss es in amorphem Zustand sein.

4.3.4 Charakterisieren mittels 2D- und 3D-Mikroskopie

Die Sensoren K-2, K-5, K-8, K-11 und K-14 wurden unter dem Mikroskop untersucht.

Abbildung 78 zeigt die entstandenen Aufnahmen bei hundertfacher Vergrößerung. Auch eine Aufnahme eines nicht ausgeheizten Sensors ist als Referenz abgebildet. Vor dem Kalzinieren ist die gesamte Sensorsubstratoberfläche mit einer Schicht vom Precursor bedeckt. Die Schicht ist ungleichmäßig. Größere Körner können beobachtet werden. Nach dem Kalzinieren sind die Ränder des Sensorsubstrats (keramische Schutzschicht der Elektroden) weitgehend frei von Substanz. Die Interdigitalstrukturen sind mit einer unregelmäßigen Schicht bedeckt. Für jeden Sensor weist die Schicht Löcher auf, wo die Vertiefungen zwischen einzelnen Windungen der Elektroden nicht mit Substanz befüllt sind (schwarz umkreist). Bei Sensor K-2 ist die Schicht am homogensten. Bei K-8 variiert die Größe der einzelnen

Körner, jedoch weist die Schicht nur einen sehr kleinen komplett unbedeckten Bereich auf. Grundsätzlich vergrößern sich die Körner wie erwartet mit steigender Kalzinierungstemperatur.

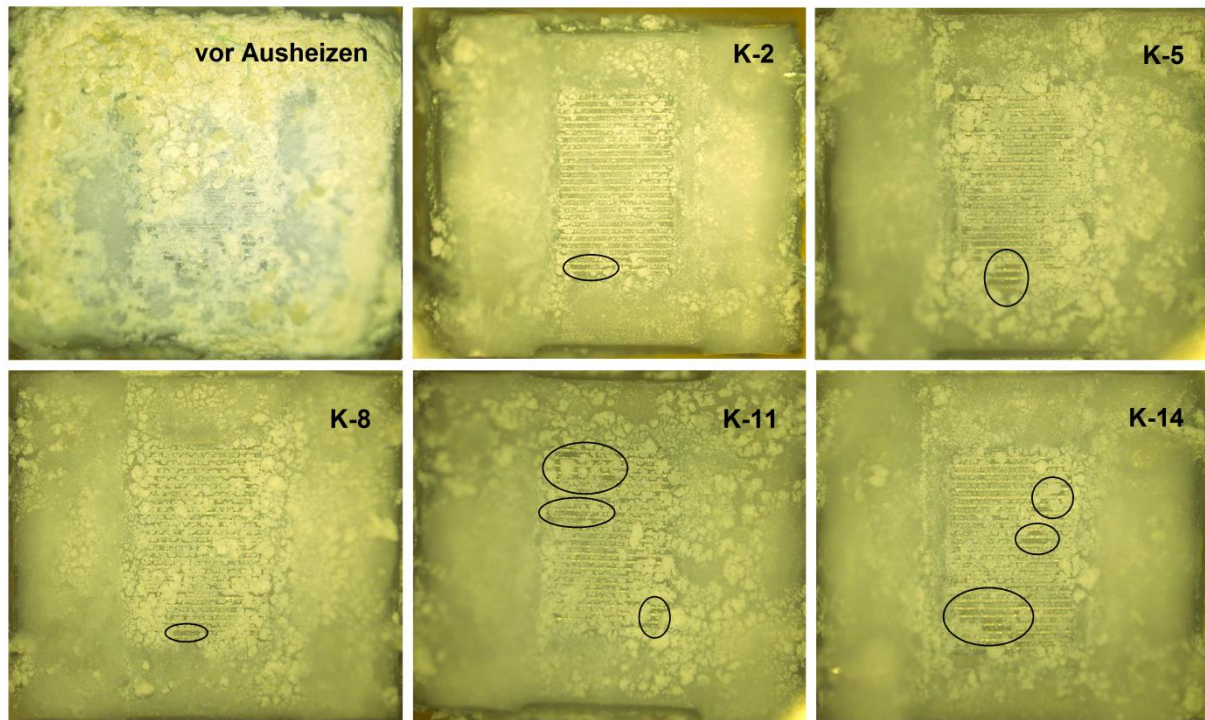


Abbildung 78: Optische Aufnahmen der Sensoren K-2, K-5, K-8, K-11 und K-14 sowie exemplarische Abbildung des Sensors vor Ausheizen (100-fache Vergrößerung).

Sensor 8 scheint dank kontinuierlicher Materialschicht am besten für die Gasdetektion geeignet zu sein. Von diesem Sensor wurde zusätzlich eine 3-D Aufnahme bei 500-facher Vergrößerung erstellt (**Abbildung 79**). Bei dieser Vergrößerung wird deutlich, dass die Schicht eine große Inhomogenität aufweist. Die Elektroden sehen zum Teil unbeschichtet aus. Trotzdem sind genug Korn-Korn Grenzen vorhanden, um die Leitung des elektrischen Stroms zu erlauben. Die Dicke der Körner bewegt sich im Mikrometerbereich (Höhenmessung zwischen einem Punkt auf der Elektrode und einem Punkt auf dem Korn ergab die Höhe von 26,9 μm).

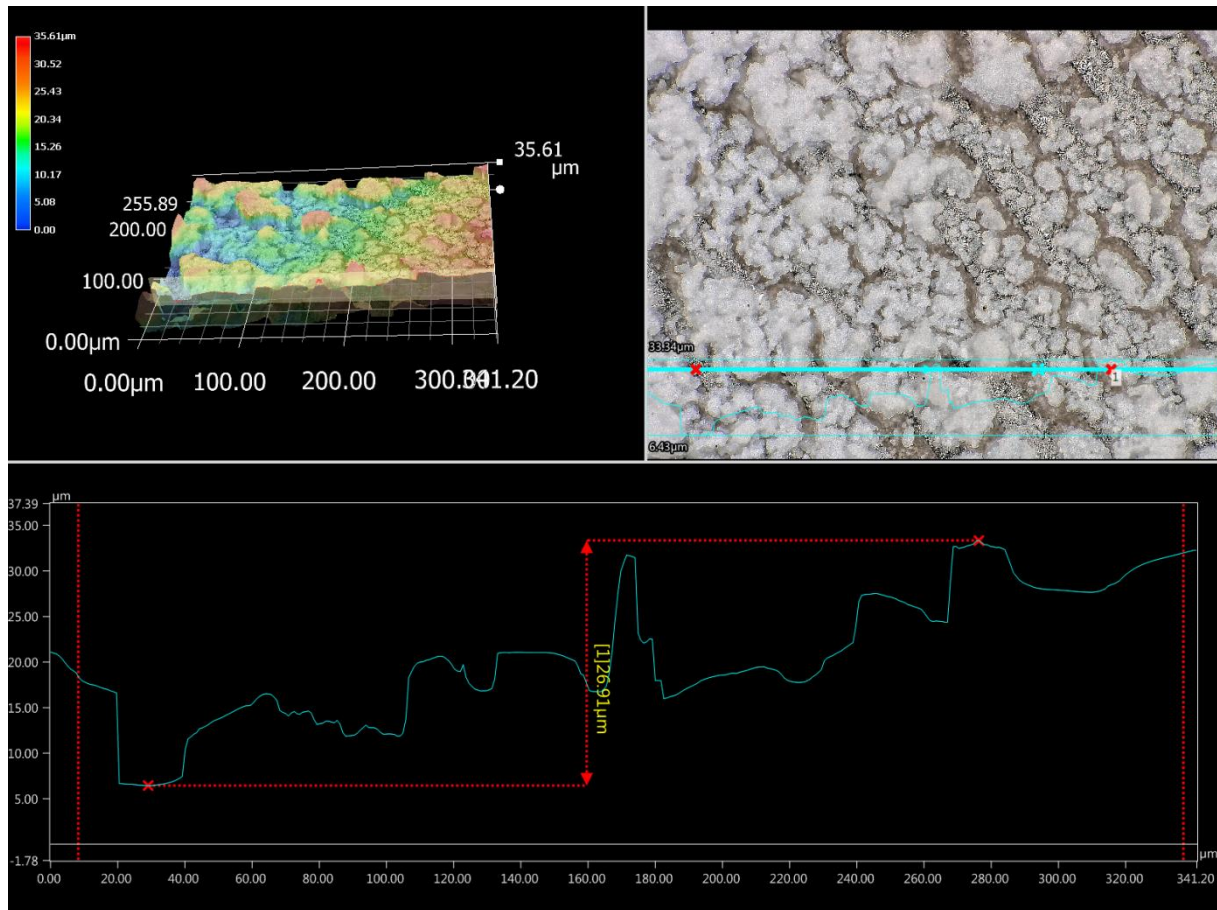


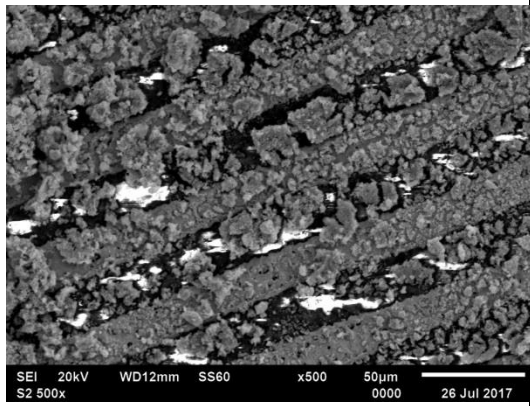
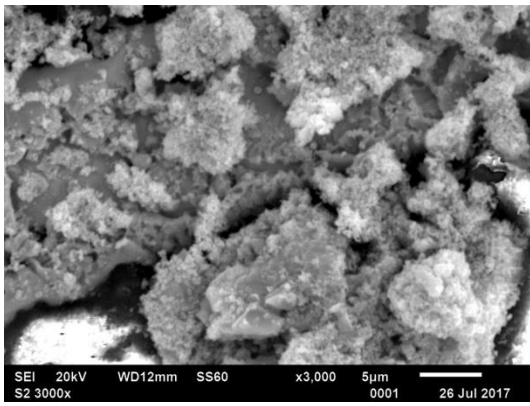
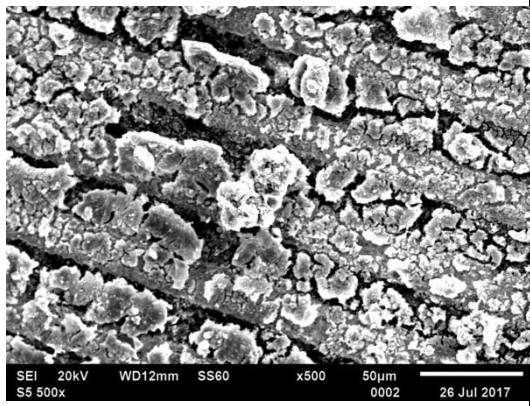
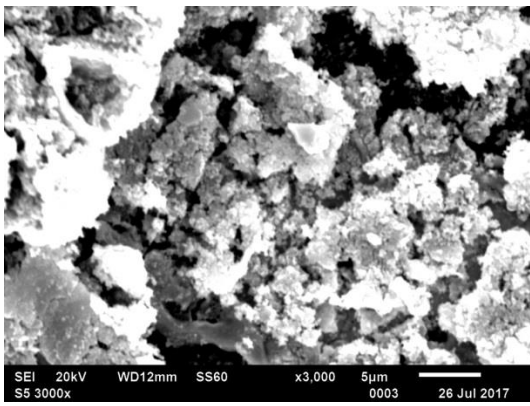
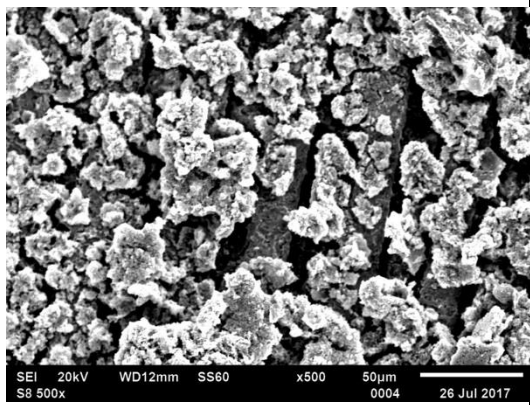
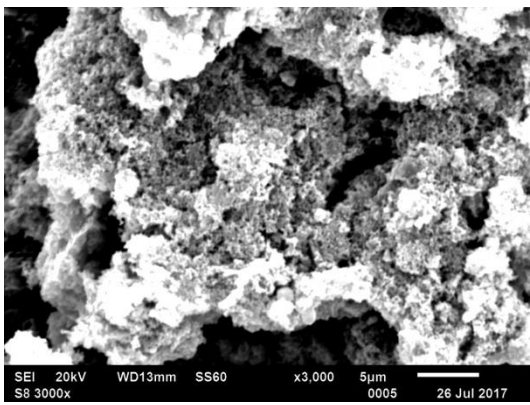
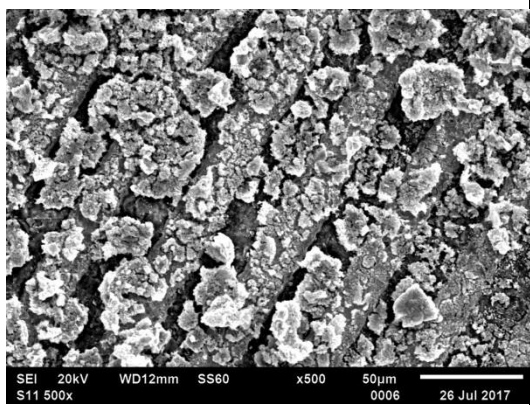
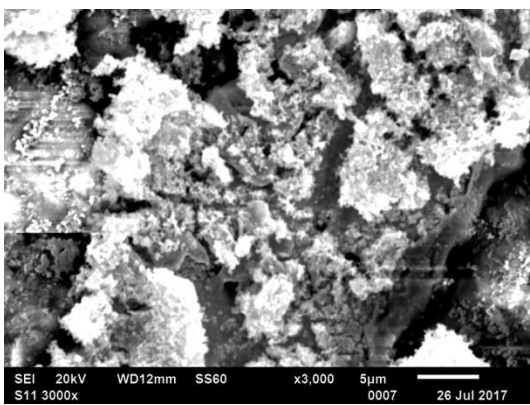
Abbildung 79: 3-D Aufnahme und Profilmessung eines Ausschnitts des Sensors K-8 (500-fache Vergrößerung).

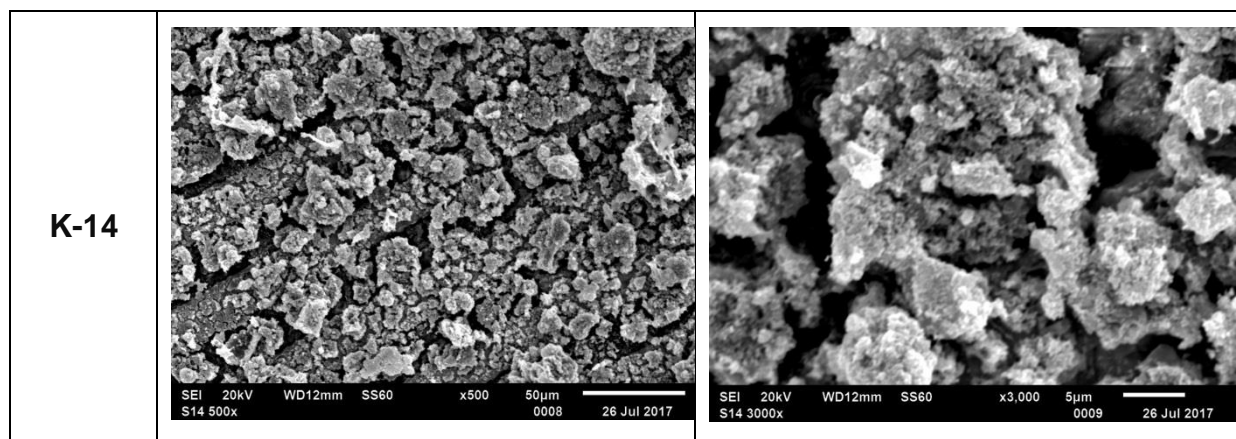
Zusammenfassend lässt sich postulieren, dass die erforschte Methode der Herstellung von MOX Gassensoren keine homogene Materialschicht mit sich bringt. Trotzdem ist die Stromleitung gewährleistet (im anderen Fall wären die unter **Kapitel 4.3.1** beschriebenen Ergebnisse nicht erzielbar).

4.3.5 Charakterisieren mittels REM und EDX

Aufnahmen mit Rasterelektronenmikroskop bestätigen die im letzten Kapitel gewonnenen Erkenntnisse. Die Sensorsubstrate wurden bei 500-facher und 3000-facher Vergrößerung abgebildet (**Tabelle 27**). Unter 500-facher Vergrößerung kann deutlich gesehen werden, dass die Schicht Lücken aufweist, durch die die Elektroden sichtbar sind. Die 3000-fache Vergrößerung erlaubt die Bewertung der Morphologie einzelner Körner. Diese sehen porös aus und bestehen aus mehreren kleineren agglomerierten Partikeln. Bei Sensor K-2 sind die Körner deutlich kleiner als bei anderen Sensoren und haben an weniger Stellen Kontakt zueinander. Die Oberflächenbeschaffenheit des Sensors K-2 steht im Einklang mit der Tatsache, dass für diesen Sensortyp geringere Wechselwirkungen mit dem Sauerstoff aus der Umgebungsluft beobachtet werden (vgl. **Kapitel 4.3.3**).

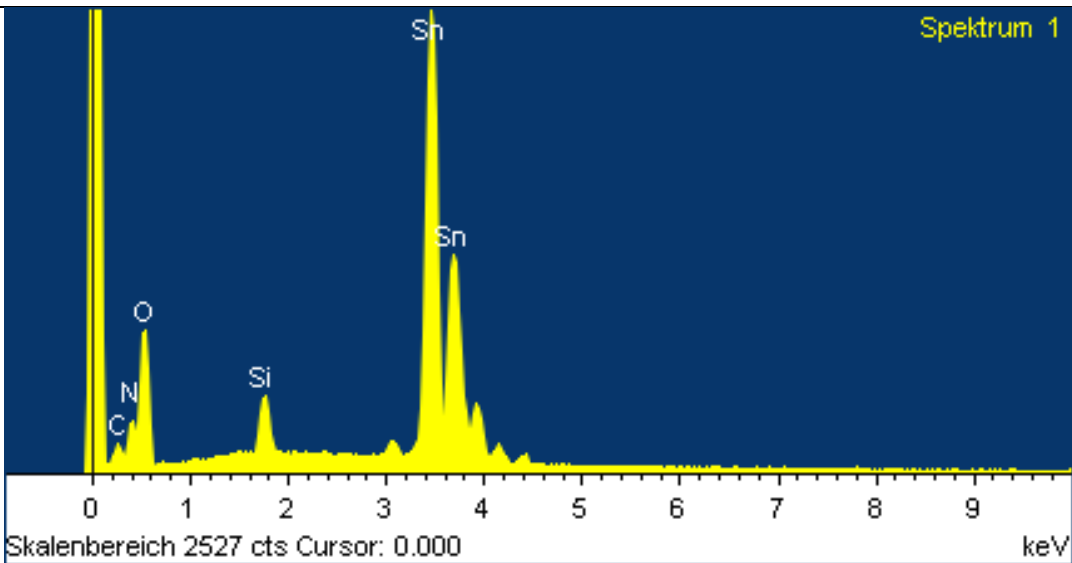
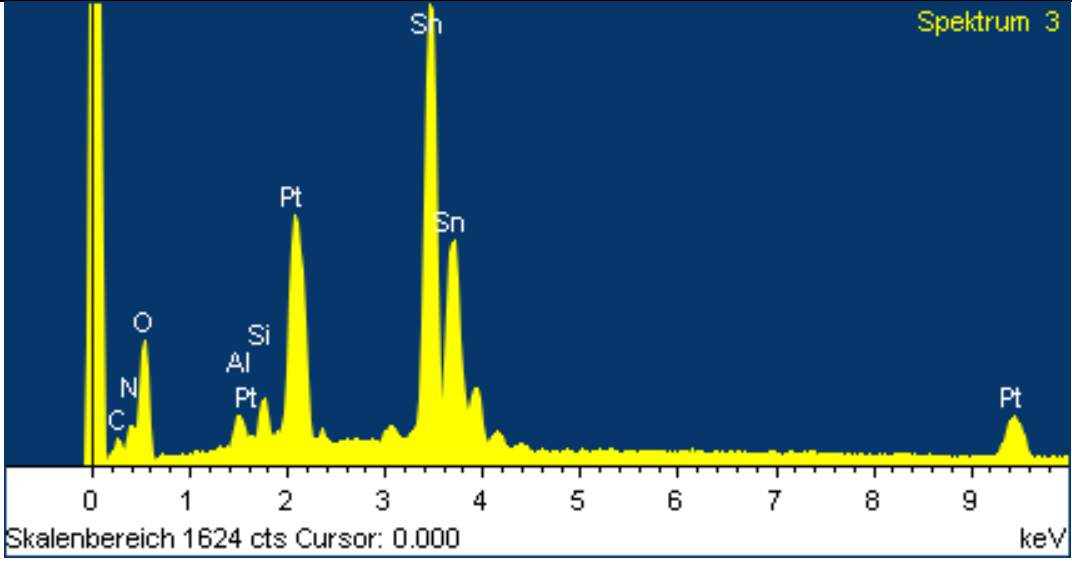
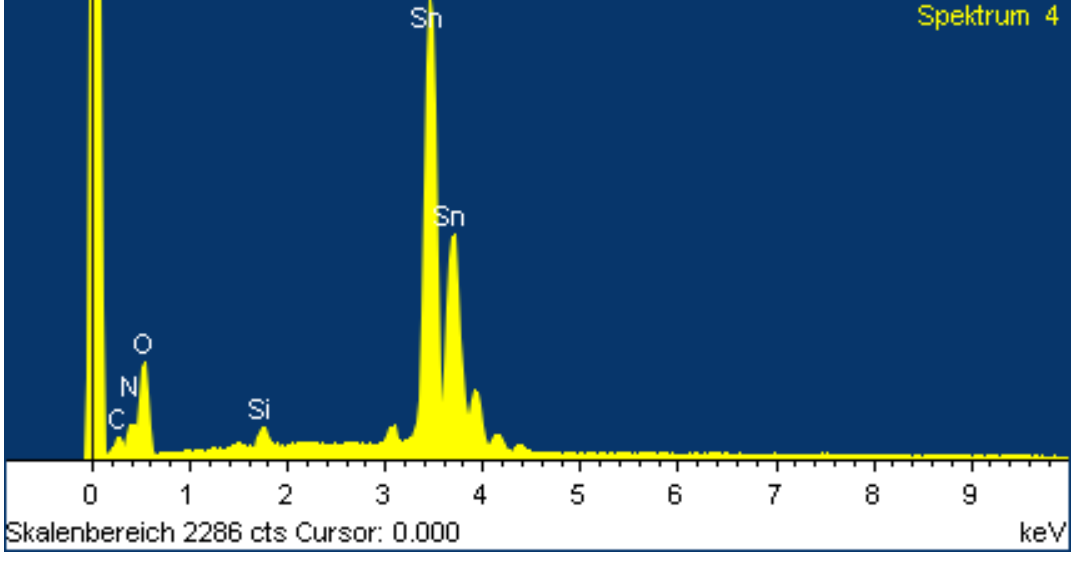
Tabelle 27: REM Aufnahmen der untersuchten Sensoren (500-fache und 3000-fache Vergrößerungen).

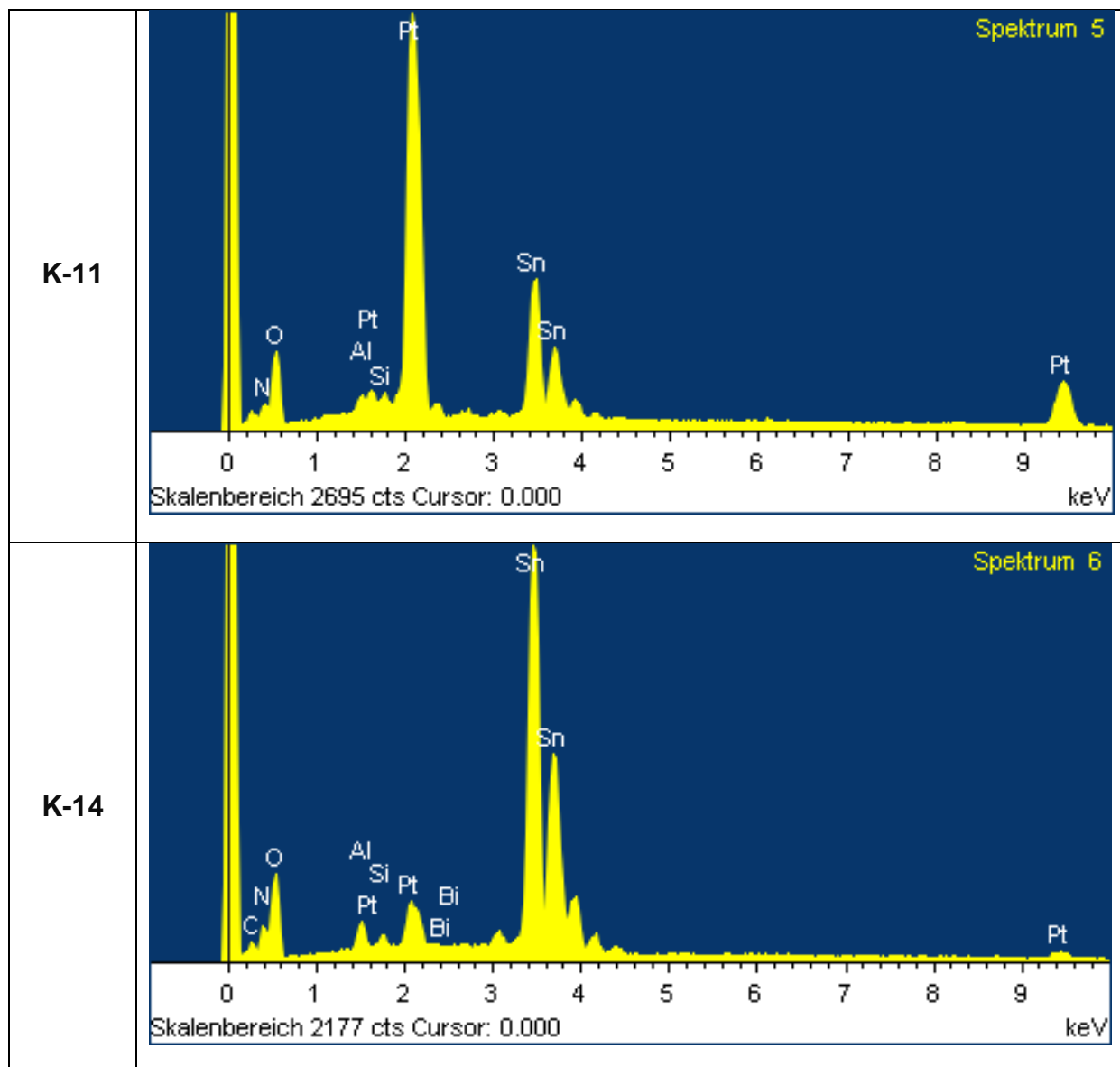
Sensor	REM Aufnahme (500x)	REM Aufnahme (3000x)
K-2		
K-5		
K-8		
K-11		



Die EDX Spektren für alle Sensoren zeigen wie erwartet Zinn und Sauerstoff (**Tabelle 28**). Außerdem ist Stickstoff detektierbar – dieser kann aus eventuell vorhandenen Verunreinigungen stammen. Die Anwesenheit von Silizium ist herstellungsbedingt. Die Heizstrukturen der unbeschichteten Sensorsubstrate werden mit glasartiger keramischer Schicht geschützt, die Silizium enthält. Dieser kann folglich auf der Interdigitalstruktur in Spuren vorhanden sein. Bei Sensoren K-5, K-11 und K-14 zeigt EDX auch Aluminium und Platin an. Dies ist darauf zurückzuführen, dass eine Stelle auf dem Sensorsubstrat getroffen wurde, wo sowohl die Elektrode (Pt) als auch das Sensorsubstratmaterial (Al_2O_3) mitgemessen werden konnte.

Tabelle 28: EDX Spektren der untersuchten Sensoren.

Sensor	EDX Plot
K-2	 <p>Spektrum 1</p> <p>Skalenbereich 2527 cts Cursor: 0.000 keV</p>
K-5	 <p>Spektrum 3</p> <p>Skalenbereich 1624 cts Cursor: 0.000 keV</p>
K-8	 <p>Spektrum 4</p> <p>Skalenbereich 2286 cts Cursor: 0.000 keV</p>



Grundsätzlich bestätigt EDX die Anwesenheit von Zinn und Sauerstoff auf allen Sensoren, was für das Ausbilden von SnO_2 spricht.

4.4 Auswertung der an der ersten Version des Prototypen zur Detektion von Explosivstoffen durchgeführten Versuche

4.4.1 Auswertung der physikalischen Sensoren

Als erster Schritt der Datenanalyse wurden die produzierten Daten der physikalischen Sensoren untersucht. Hierbei handelt es sich um den Drucksensor und beide Photodioden, die in der Reaktionskammer installiert waren. Theoretisch gesehen sollten hoch energetische Explosivstoffe wie PETN, HMTD und TATP ein deutliches sich schnell aufbauendes Drucksignal bei ihrer Reaktion hervorrufen, wogegen die Umsetzung von weniger energetischen Explosivstoffen einen

langsameren Druckanstieg mit sich bringen würde. Treibmittel wie Schwarzpulver und Treibladungspulver sollten unter Strahlungsemission im IR und sichtbaren Bereich abbrennen.

Abbildung 80 zeigt exemplarisch einen typischen Signalverlauf des Drucksensors beim Vermessen von PETN. Den Erwartungen entgegen ist ein scharfer Ausschlag zum Zeitpunkt der Zündung erkennbar. Der Druckwert wird aber direkt wieder abgebaut. Diese Tatsache lässt auf die Undichtigkeit der Kammer vermuten - gemessen wird nicht der statische Druck sondern der dynamische, hervorgerufen durch die bei der Umsetzung des Analyten entstehende Schockwelle.

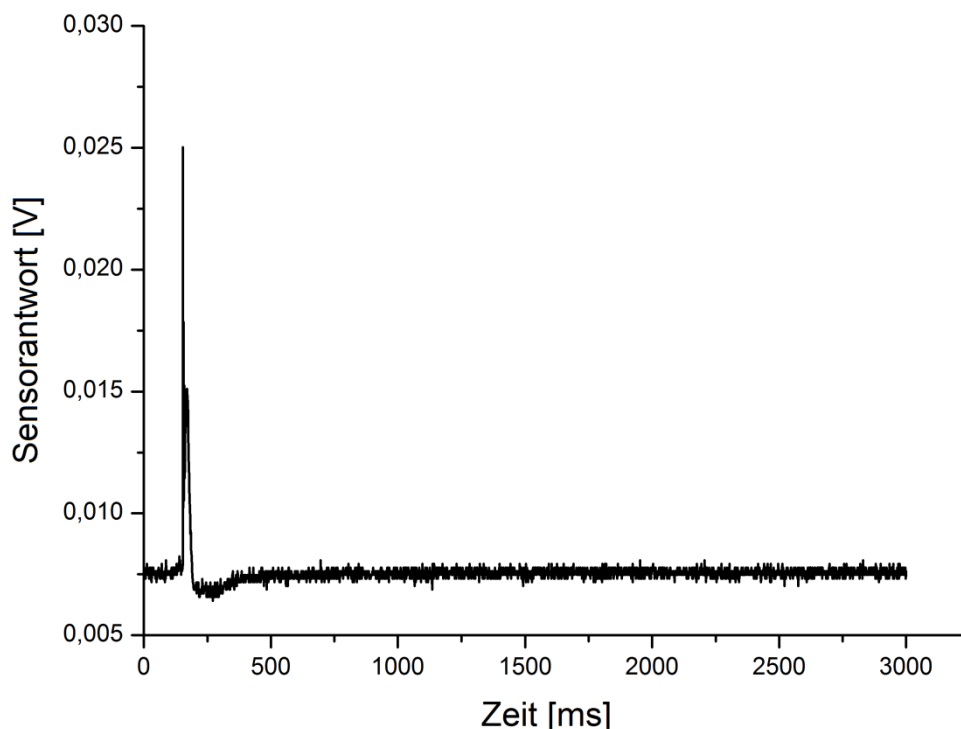


Abbildung 80: typischer Signalverlauf des Drucksensors beim Vermessen von PETN. Die bei der Umsetzung sich aufbauende Schockwelle ruft ein scharfes Signal aus.

Der basislinienkorrigierte Maximalwert des Drucks (p_{peak}) wurde zum Klassifizieren der Analyte herbeigerufen. Die Basislinienkorrektur erfolgte indem der Mittelwert der ersten 100 Messpunkte vom Maximum subtrahiert wurde. Der resultierende Wert wurde mit dem Dreifachen der Standardabweichung der letzten 100 Messpunkten (3σ) verglichen. Ist der berechnete Wert kleiner als 3σ so wird er als Rauschen betrachtet und für die weitere Auswertung gleich 0 gesetzt.

Im nächsten Schritt wurde mit Hilfe der Grenzoptimierungskurve untersucht ob es möglich ist, hoch energetische Explosivstoffe als Klasse abzutrennen. Das Ergebnis ist der **Abbildung 81** zu entnehmen. Werden hochenergetische Explosivstoffe (HMTD, TATP, PETN) als Wahre Positive und die restlichen Substanzen als Wahre Negative behandelt, so ist eine fehlerfreie Zuordnung bei einem Grenzwert von $6,16 \times 10^{-3}$ V möglich.

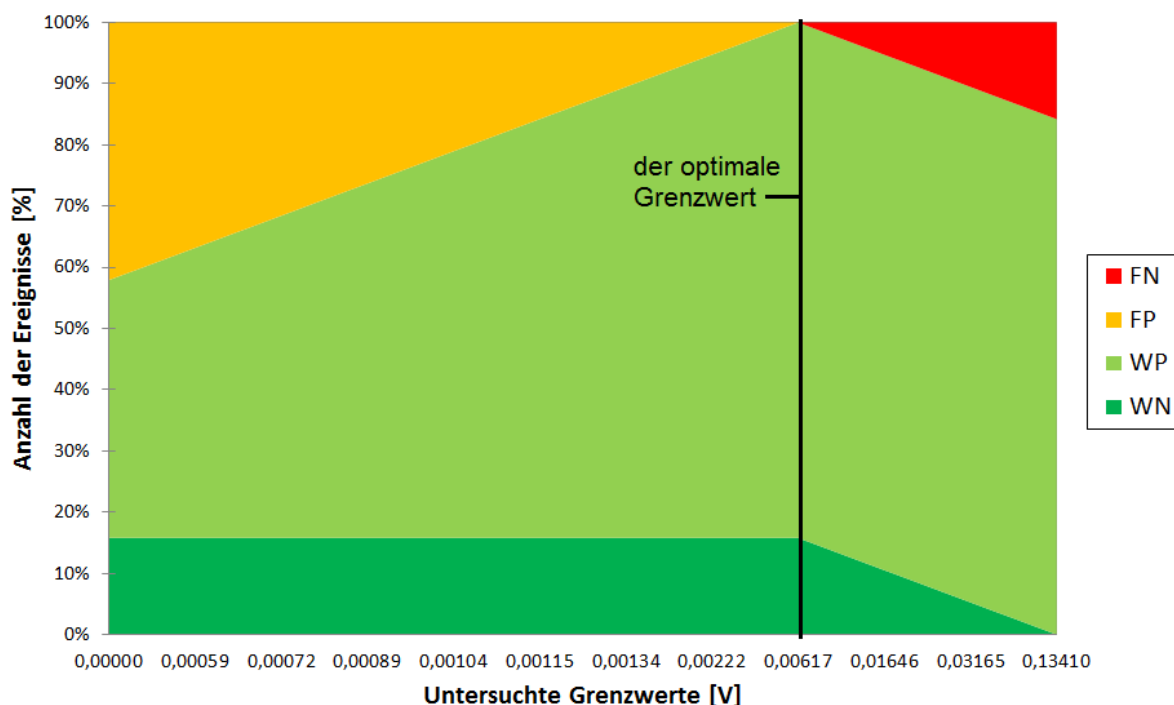


Abbildung 81: Prozentuale Anteile der falsch negativen (FN), falsch positiven (FP), wahr positiven (WP) und wahr negativen (WN) Aussagen für unterschiedliche Werte des Klassifikators. Rote Fläche entspricht den FN Aussagen, gelbe – den FP Aussagen, hell grüne – den WP Aussagen und die dunkel grüne – den WN Aussagen. $WP+FN = 15,9\%$; $WN + FP = 84,2\%$. Der optimale Grenzwert (zum Ausschließen von Falschalarmen) liegt bei $6,16 \times 10^{-3}$ V.

Ist der für das jeweilige Experiment bestimmte Wert $p_{(peak)}$ größer als der berechnete optimale Grenzwert, wird das Analyt der Klasse der hochreaktiven energetischen Materialien zugeordnet. Ist dies nicht der Fall, folgt eine Untersuchung der Sensorantwort der Photodioden. **Abbildung 82** zeigt einen typischen

Sensorantwortverlauf der UV-VIS Diode bei der Umsetzung von Schwarzpulver.

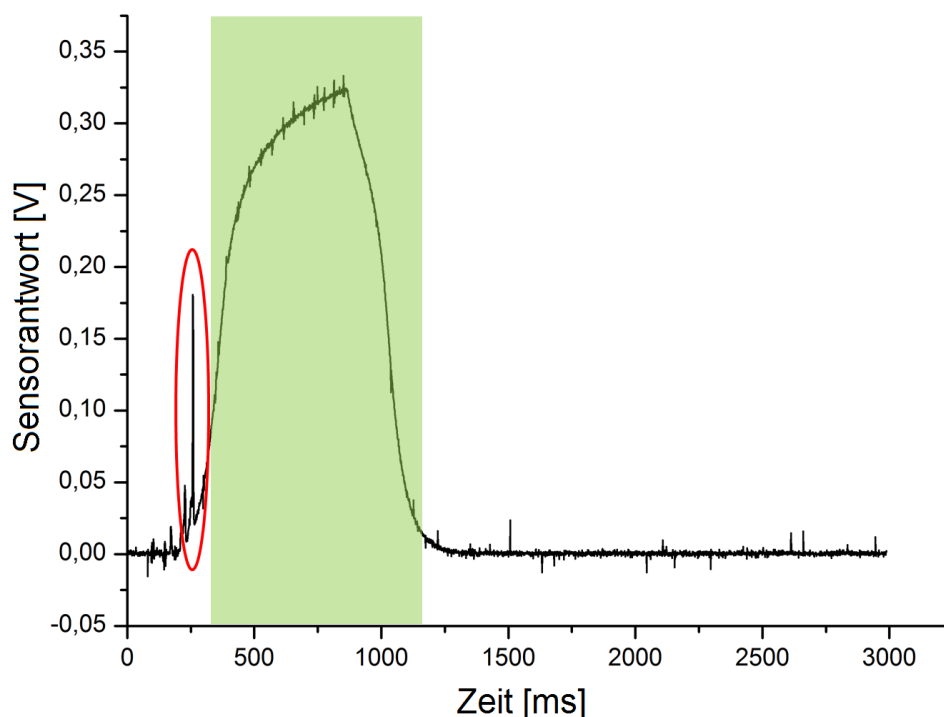


Abbildung 82: Typische Antwort der UV-VIS Diode auf Schwarzpulver. Das rot umkreiste Signal wird von der Flamme, die sich bei der Umsetzung bildet, hervorgerufen. Das breite Signal (grüner Bereich) ist auf das Leuchten des heißen Heizers zurückzuführen.

Das rot markierte Signal ist der Umsetzung der Probe zuzuordnen. Das Verhalten im grünen Bereich ist auf die steigende Temperatur des Heizers zurückzuführen.

Die Überlegung, dass in Zukunft die Auswertung der Sensorsignale automatisch ablaufen sollte, führte dazu, dass die für den Drucksensor entwickelte Prozedur hier nicht anwendbar war. Das automatische Erkennen des globalen Maximums würde einen falschen Wert liefern. Dankenswerterweise erkennt man anhand des Kurvenverlaufs in der **Abbildung 82**, dass die Änderungsrate des Signals im Bereich der Umsetzung der Probe deutlich höher ist als im Bereich der Erwärmung des Heizers. Zur grafischen Darstellung der Änderungsraten im zeitlichen Verlauf des Versuchs wurde wie folgt vorgegangen: zuerst wurde das Rohsignal basislinienkorrigiert, indem von jedem Datenpunkt der Mittelwert der letzten 100 Datenpunkte subtrahiert wurde. Daraufhin wurden die Änderungsraten mit folgender Formel berechnet: $V_i \text{ [V/ms]} = (I_{i+10} - I_i) \text{ [V]} / 10 \text{ [ms]}$ (V_i : Änderungsrate im Punkt i ; I_i : basislinienkorrigierte Sensorantwort im Punkt i). Die berechneten Änderungsraten wurden als Funktion der zugehörigen Datenpunkte geplottet (**Abbildung 83**). Der

grün markierte Bereich entspricht dem grün markierten Bereich auf der **Abbildung 82** – in diesem Zeitfenster erfasst die Photodiode die von dem Heizer abgegebene Strahlung. Zum Klassifizieren sollte das absolute Maximum des entstandenen Graphen genutzt werden. Um die Signal/Rausch Unterscheidung zu ermöglichen, sollte ein Grenzwert definiert werden. Dieser wurde wie folgt festgelegt: 10 unterschiedliche Heizer wurden unbeladen vermessen. Bei jeder Messung wurde das absolute Maximum der Änderungsrate mit der oben beschriebenen Methode bestimmt. Es wurde der Mittelwert (MW) und die Standardabweichung (σ) der Maxima bestimmt. Der Grenzwert wurde dann auf $MW + 3\sigma$ gesetzt (rote Linie in der **Abbildung 83**). Lag das berechnete Maximum für eine Messung unterhalb des Grenzwertes, so wurde es als Rauschen behandelt und für weitere Auswertung gleich 0 gesetzt. Um Ausreißer auszuschließen, wurde eine Nebenbedingung eingeführt: existierte ein Maximum, das oberhalb des Grenzwertes lag, so wurden der vorherige und der nachfolgende Wert ebenfalls mit dem Grenzwert abgeglichen. Nur in dem Fall, dass alle 3 Werte (Vorgänger, Nachfolger und Maximum) oberhalb des Grenzwertes lagen, wurde das Maximum als solches akzeptiert.

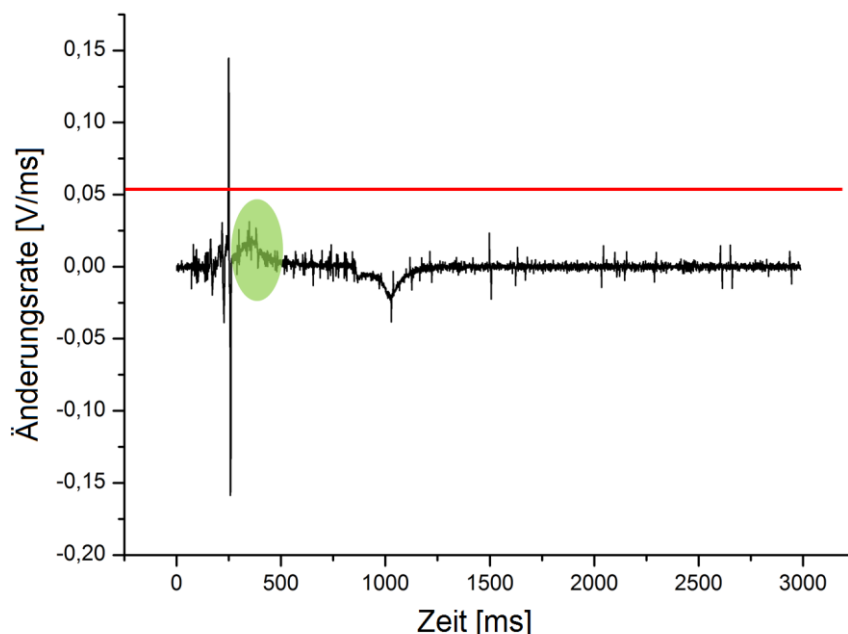


Abbildung 83: Erste Ableitung des Signals der UV-VIS Photodiode (in Antwort auf die Umsetzung von Schwarzpulver). Der Anstieg im grünen Bereich ist auf das Leuchten des Heizers zurückzuführen. Die rote Linie markiert den gewählten Grenzwert zur Signal/Rausch Unterscheidung.

Keine der betrachteten Substanzen außer Schwarzpulver und Treibladungspulver erfüllte beide Bedingungen. Die letzteren zwei lieferten stets Signale weit über dem Grenzwert. Diese Tatsache ermöglicht die Diskriminierung der Treibmittel von den restlichen ausgewerteten Substanzen.

Es wurde festgestellt, dass beide eingesetzten Dioden (IR und VIS) vergleichbare Daten liefern. Es wurde entschieden nur die Daten der VIS Photodiode für Klassifizierungsversuche zu nutzen. Die Daten der IR Diode wurden jedoch später für die PCA verwendet (vgl. **Kapitel 4.4.3**).

Zusammenfassend kann postuliert werden, dass die Abtrennung von hoch energetischen Substanzen und Treibstoffen von restlichen explosionsfähigen Stoffen mittels physikalischer Sensoren gut möglich ist, wobei die Unterscheidung zwischen explosionsfähigen Substanzen und nicht energetischen Materialien mit diesen alleine nicht realisiert werden konnte.

4.4.2 Auswertung der MOX Gassensoren

Nachdem die hochenergetischen Explosivstoffe sowie Treibmittel sich mit der im letzten Kapitel beschriebenen Methode von den restlichen Analyten als diskriminierbar erwiesen haben, wurden die Umsetzungen der verbliebenen Substanzen mittels MOX Gassensoren ausgewertet, um die Möglichkeit zu überprüfen, energetische Materialien von nicht energetischen zu unterscheiden.

Abbildung 84 zeigt exemplarisch eine Hintergrundmessung und die Sensorantwort auf die Zersetzungsprodukte von RDX. Bei dem verwendeten Sensor handelte es sich hier um UST3430. In der Abbildung links ist der während einer Vormessung erfasste Sensorwiderstandsverlauf dargestellt, der im Weiteren zur Basislinienkorrektur verwendet wird. Rechts ist die Sensorantwort des UST3430 auf die bei der Umsetzung von RDX entstandenen Reaktionsprodukte zu sehen. Einzelne Schritte des Versuchsablaufs (vgl. **Kapitel 3.4.1.5**) können deutlich erkannt werden.

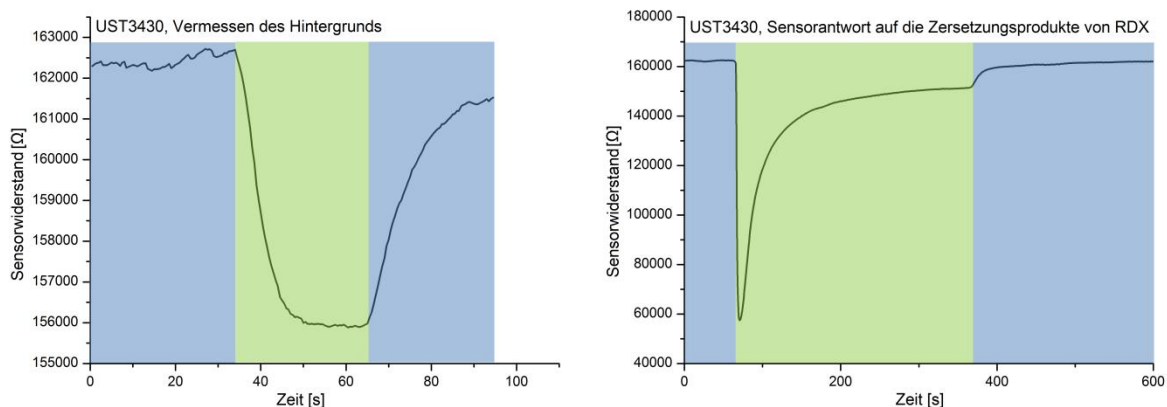


Abbildung 84: Typische Antwort eines MOX Gassensors (hier: UST3430) in einer Vormessung (links) und auf die Reaktionsprodukte von RDX (rechts). Blaue Bereiche entsprechen den Zeitfenstern, während denen die Ventile auf Bypass geschaltet sind. Die grünen Bereiche sind den Zeitfenstern des Gasdurchflusses durch die Reaktionskammer zugeordnet.

Die in der linken Abbildung im grün markierten Bereich erkennbare geringfügige Verminderung des Sensorwiderstands ist auf das Spülen der Sensorkammer mit der durch die Reaktionskammer gezogenen Umgebungsluft zurückzuführen. Ab der 63. Sekunde des Versuchs steigt der Sensorwiderstand wieder an. Dies ist der Zeitpunkt, wo der Luftstrom von der Route über die Reaktionskammer auf den Bypass umgeschaltet wird. Der Widerstandswert des letzten Datenpunkts vor dem Umschalten wird als Hintergrund der Reaktionskammer angesehen. Dieser Wert wurde zur Basislinienkorrektur der entsprechenden Messung (rechts) verwendet.

Die basislinienkorrigierten Extremstellen der Gassensoren wurden als Klassifikator zum Diskriminieren der explosionsfähigen Stoffe von den restlichen untersucht. Zum Berechnen der optimalen Grenzwerte wurde auch hier die Methode der Grenzwertoptimierungskurve gewählt. Im Gegensatz zur Auswertung des Drucksensors war es für die untersuchten MOX Gassensoren unmöglich, Grenzwerte zu finden, bei denen eine fehlerfreie Diskriminierung möglich wäre. Es wurde entschieden, diejenigen Grenzwerte zu wählen, bei denen die Gesamtanzahl der Falschaussagen minimal war. **Tabelle 29** fasst die Ergebnisse der Berechnungen für alle 4 untersuchten Sensoren zusammen.

Tabelle 29: Zusammenfassung der Falschalarme (FP und FN Aussagen) für alle eingesetzte MOX Gassensoren. Gesamtanzahl der Versuche: 140.

Sensorbezeichnung	Anzahl der Falschaussagen
Fig2620	46 FP + 1 FN
UST3430	60 FP + 1 FN
ASMLK	1 FP + 51 FN
UST7333	2 FP + 11 FN

Die gelb markierten Optionen sind für die Detektion von Explosivstoffen wenig geeignet, denn die meisten, wenn nicht alle, inerten Substanzen würden zu falsch Positiven führen. Die rot markierte Option ist völlig unbrauchbar, denn hier würde mehr als ein Drittel der Explosivstoffe nicht als solche erkannt werden. UST7333 zeigt hier das beste Ergebnis (Option in grün). Der Grund für solch ein passendes Verhalten ist die Empfindlichkeit von UST7333 gegenüber Stickoxiden, die zusammen mit CO, CO₂ und Wasser die Hauptzersetzungsprodukte der meisten hier untersuchten Explosivstoffe sind. Leider verrät der Hersteller nicht die Zusammensetzung der sensitiven Schicht seiner Sensoren.

Abbildung 85 zeigt das Verhältnis der wahren und falschen Positiven bzw. Negativen bei unterschiedlich hoch gesetzten Grenzwerten für den Sensor UST7333. Der optimale Grenzwert wäre bei 283382 Ω zu setzen. Bei diesem Grenzwert treten 13 Fehlaussagen auf – 2 falsch Positive und 11 falsch Negative. Rein rechnerisch ist dieser Grenzwert optimal, denn er bringt geringste Menge an Falschaussagen mit sich. Für die realitätsnahen Szenarien wäre allerdings ein anderer Grenzwert vorteilhaft – derjenige, wo die Anzahl der falsch Negativen (die bei der Explosivstoffdetektion kritische Größe) minimiert wäre. Genau hier wird der Vorteil der Grenzwertfindung mittels Grenzwertoptimierungskurve deutlich: je nach Fragestellung kann schnell und unkompliziert der passende Grenzwert ermittelt werden.

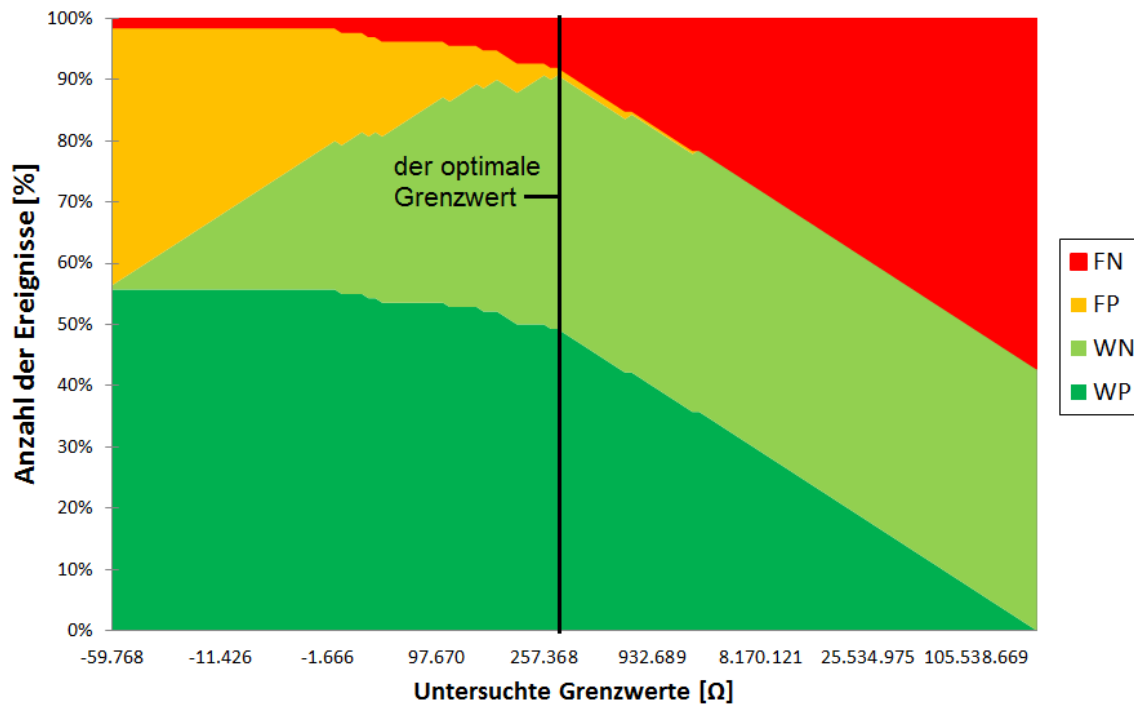


Abbildung 85: Prozentuale Anteile der falsch negativen (FN), falsch positiven (FP), wahr positiven (WP) und wahr negativen (WN) Aussagen für unterschiedliche Werte des Klassifikators. Rote Fläche entspricht den FN Aussagen, gelbe – den FP Aussagen, hell grüne – den WN Aussagen und die dunkel grüne – den WP Aussagen. Alle Analyte, bis auf die mit physikalischen Sensoren diskriminierten, sind hier berücksichtigt (140 Experimente). $WP+FN = 60\%$; $WN + FP = 40\%$. Der optimale Grenzwert wurde auf 283382 Ω gesetzt. Für diesen Grenzwert ist die Gesamtzahl der Falschalarme am geringsten.

Die scheinbar negativen Widerstände auf der X-Achse resultieren daraus, dass es sich hierbei um eine basislinienkorrigierte Sensorantwort handelt. In den Fällen, wo der bei einem Versuch erreichte Extremwert des Widerstands kleiner ist, als der Wert, der zur Basislinienkorrektur verwendet wird, kommt es zur negativen Differenz der beiden Werte.

4.4.3 Hauptkomponentenanalyse zum Beurteilen der weiterführenden Unterscheidungsmöglichkeiten

Um die Differenzierung zwischen explosionsfähigen und inerten Substanzen zu ermöglichen, wurden alle untersuchten Analyte zuerst mit Hilfe der physikalischen Sensoren ausgewertet. Hoch reaktive Explosivstoffe zusammen mit Treibstoffen (Klasse 1) konnten so vom Rest unterschieden werden. Die anderen Substanzen wurden mit Hilfe von UST7333 den 2 weiteren Klassen zugeordnet: explosionsfähige Substanzen UND falsch Positive (Klasse 2) sowie inerte Stoffe UND falsch Negative (Klasse 3). Im nächsten Schritt wurde Hauptkomponentenanalyse durchgeführt, um zu überprüfen, ob innerhalb der Klassen 2 und 3 die Falschaussagen von den richtigen Zuordnungen trennbar sind. Als Merkmale für PCA wurden alle extrahierten Features (vgl. **Kapitel 4.4.1** und **4.4.2**) verwendet.

Zuerst wurde die PCA aller drei Klassen vereint durchgeführt, um eventuelle Trends und Ähnlichkeiten zu sehen. Die Ergebnisse sind der **Abbildung 86** zu entnehmen. Die Analyten sind zu 2 Gruppen zusammengefasst – explosionsfähige (in rot) und inerte (in grün) Substanzen. Auf der linken Seite ist ein 3-D Plot dargestellt. Um die Verteilung der Datenpunkte besser abzubilden sind rechts zusätzlich Projektionen auf alle 3 Ebenen (PC1/PC2, PC1/PC3 und PC2/PC3) abgebildet.

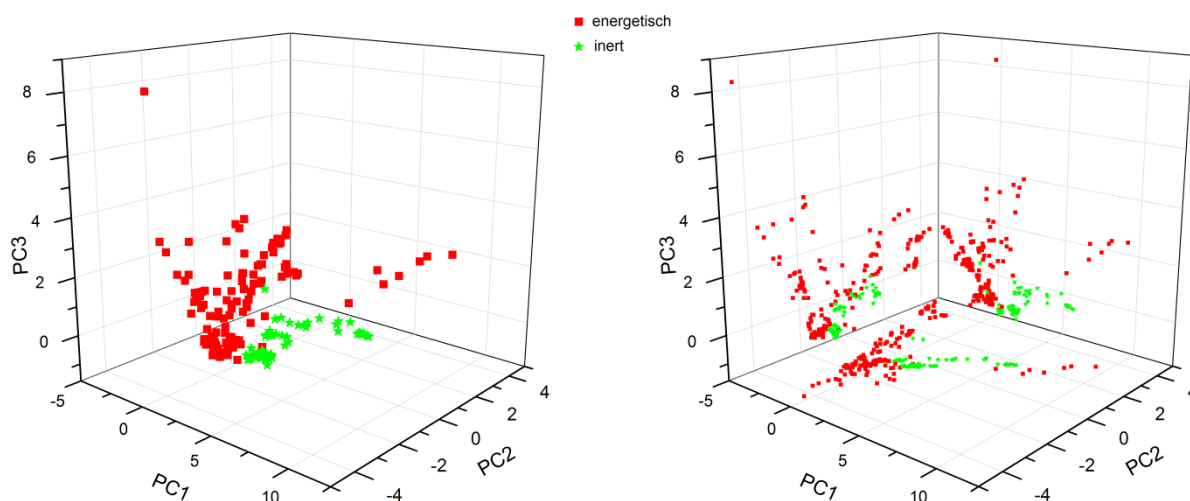


Abbildung 86: PCA Plots für alle untersuchten Materialien. In Grün sind die inerten und in rot – die explosionsfähigen Stoffe dargestellt. Links ist die 3-D Ansicht abgebildet, während rechts die Projektionen aller Datenpunkte auf PC1/PC2, PC1/PC3 und PC2/PC3 Ebenen dargestellt sind.

Zwar ist anhand dieser Darstellung keine fehlerfreie Unterscheidung möglich, jedoch ist ein Trend erkennbar – alle Inertstoffe liefern Datenpunkte im selben Bereich (obwohl die Antwort der Gassensoren, die in die PCA eingeflossen ist von Stoff zu Stoff deutlich variiert). Im nächsten Schritt wurde jede der drei Klassen separat analysiert. Für die Klassen 2 (explosionsfähige Stoffe und falsch Positive) und 3 (inerte Substanzen und falsch Negative) war es mittels PCA unmöglich, Fehlentscheidungen von richtigen Aussagen zu trennen. Die Untersuchung der Klasse 1 (hoch energetische Substanzen und Treibstoffe) hingegen hat großes Potential zur Diskriminierung der einzelnen Substanzen voneinander gezeigt. **Abbildung 87** zeigt den Plot für die Klasse 1. Links ist wieder der 3-D Plot dargestellt und rechts – die Projektionen auf alle Ebenen.

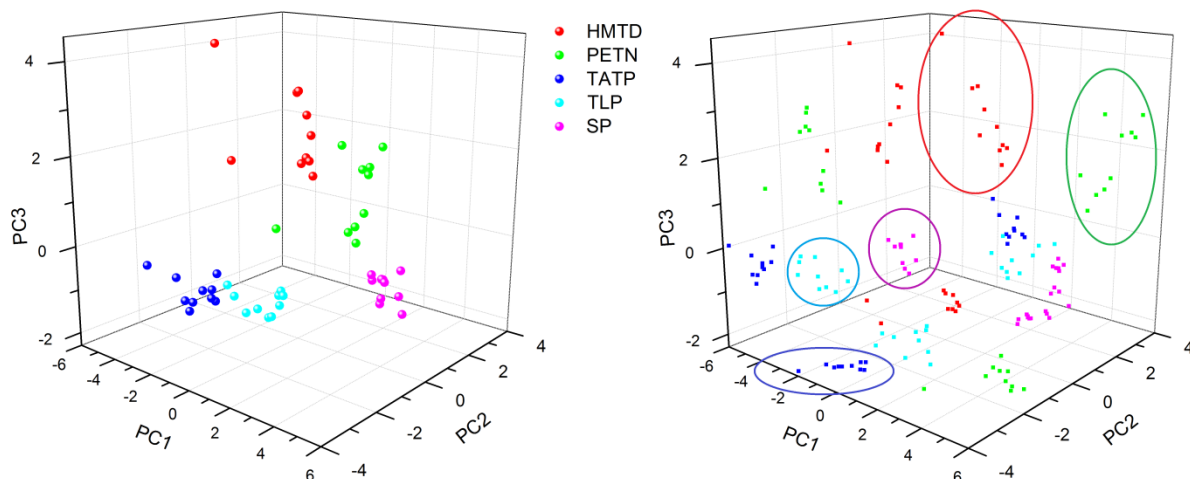


Abbildung 87: PCA Plots für hoch energetische Substanzen und Treibstoffe (Klasse 1). Links ist die 3-D Ansicht abgebildet, während rechts die Projektionen aller Datenpunkte auf PC1/PC2, PC1/PC3 und PC2/PC3 Ebenen dargestellt sind. Datenpunkte der einzelnen Substanzen sind in jeweils gleicher Farbe gezeigt.

Die zu einzelnen Substanzen gehörenden Datenpunkte liegen relativ eng beieinander und bilden differenzierbare Datenpunktswolken. Mindestens in einer Ebene ist jede Substanz von den restlichen abtrennbar (farbige Ovale in der **Abbildung 87**, rechts). Folglich ist für die Klasse 3 im untersuchten Umfang eine fehlerfreie Unterscheidung einzelner Substanzen mittels PCA möglich.

Zusammenfassend kann postuliert werden, dass die PCA zwar nicht ermöglicht, die Anzahl der Fehlaussagen zu reduzieren, allerdings großes Potential für die Diskriminierung von den hochenergetischen Explosivstoffen aufweist. Diese Möglichkeit ist von Interesse für den Bereich der forensischen Untersuchungen – hier ist es nicht nur wichtig, die von der unbekannten Substanz ausgehende Explosionsgefahr abzuschätzen, sondern die Identität der Substanz zu bestimmen. Dies wäre aber nur eine zusätzliche Möglichkeit der Anwendung des Systems, die nicht mehr bibliothekfrei realisiert werden kann.

4.4.4 Detektionsraten

Die Zusammenfassung der erreichten Detektionsraten ist in Form eines Balkendiagramms dargestellt (**Abbildung 88**).

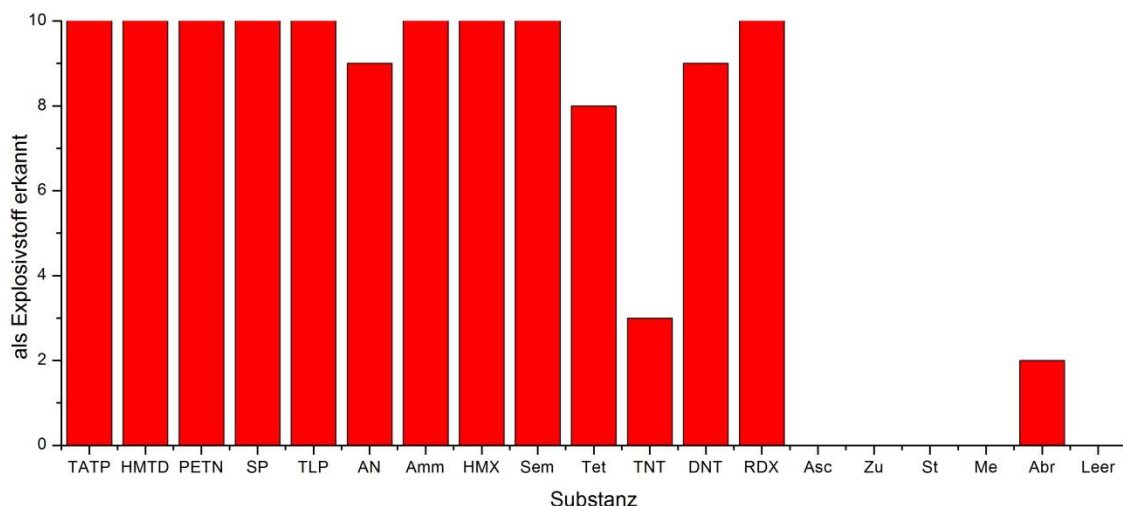


Abbildung 88: Detektionsraten für alle mit Prototyp Version 1 untersuchten Stoffe.

Die Gesamtzahl der Fehlaussagen beläuft sich auf 13 (von 190 Experimenten). Dies entspricht einer Gesamtdetektionsrate von 93,2%. Bei den Falschaussagen handelt es sich in 11 Fällen von falsch Negativen und in 2 – von falsch Positiven. Die meisten falsch Negativen sind TNT zuzuordnen. Dies kann mit dem tief liegenden Schmelzpunkt von TNT erklärt werden – die vom Heizer zur Verfügung gestellte thermische Energie wird zur Phasenumwandlung fest-flüssig verwendet, anstatt die Reaktion anzutriggern. Da für die Detektion der Explosivstoffe falsch Negative weitaus größeres Problem darstellen als falsch Positive, kann bedacht werden, den Grenzwert des UST7333 zu verschieben, so dass die Anzahl der falsch Negativen auf Kosten der Erhöhung der Zahl an falsch Positiven unterdrückt wird. Dies würde allerdings unvermeidlich in einer schlechteren allgemeinen Detektionsrate resultieren.

4.5 Auswertung der an der zweiten Version des Prototyps zur Detektion von Explosivstoffen durchgeführten Versuche

Da die Auswertung der Daten, die mit dem Aufbau Version 1 akquiriert wurden, vielversprechende Ergebnisse erzielt hat, wurde entschieden, die Daten ähnlich zu behandeln. Zuerst sollten die physikalischen Sensoren ausgewertet werden, daraufhin die chemischen. Die Kombination der Erkenntnisse sollte in Hinblick auf Diskriminierungsmöglichkeit der Explosivstoffe von den inerten Substanzen untersucht werden. Schließlich sollen die Daten der Hauptkomponentenanalyse unterzogen werden, um zu überprüfen, ob auf diese Art zusätzliche Informationen

gewonnen werden können. Der einzige gravierende Unterschied zu der alten Auswertung ist der folgende: bei der vorangegangenen Auswertung wurden für physikalische Sensoren Grenzwerte definiert, ab denen das Signal als "echt" angesehen wurde. Wurden diese Grenzwerte nicht erreicht, so wurden die Werte als Rauschen angesehen und auf 0 gesetzt. Bei der hier beschriebenen Auswertung hingegen wurde entschieden, alle Werte als "echt" zu behandeln in der Hoffnung, dass es zusätzliche Informationen für die PCA bringen würde.

4.5.1 Auswertung der physikalischen Sensoren

Bei der Auswertung der an dem Aufbau Version 1 gesammelten Daten wurde festgestellt, dass die Reaktionskammer Undichtigkeit aufweist, was sich in dem vermessenen Drucksignalablauf widerspiegelt. Kein statischer Druck, sondern der dynamische Anstieg während des Zündens konnte gemessen werden. Im Gegensatz dazu scheint die Reaktionskammer des neuen Aufbaus deutlich dichter zu sein. Der bei der Reaktion aufgebaute Druck wird erst mit der Zeit wieder abgebaut (**Abbildung 89**, roter Bereich). Außerdem kann ein geringfügiger Druckanstieg vor der Umsetzung beobachtet werden (**Abbildung 89**, gelber Bereich), was darauf hindeutet, dass die Expansion der Gase durch die Erwärmung des Heizers mit vermessen wird.

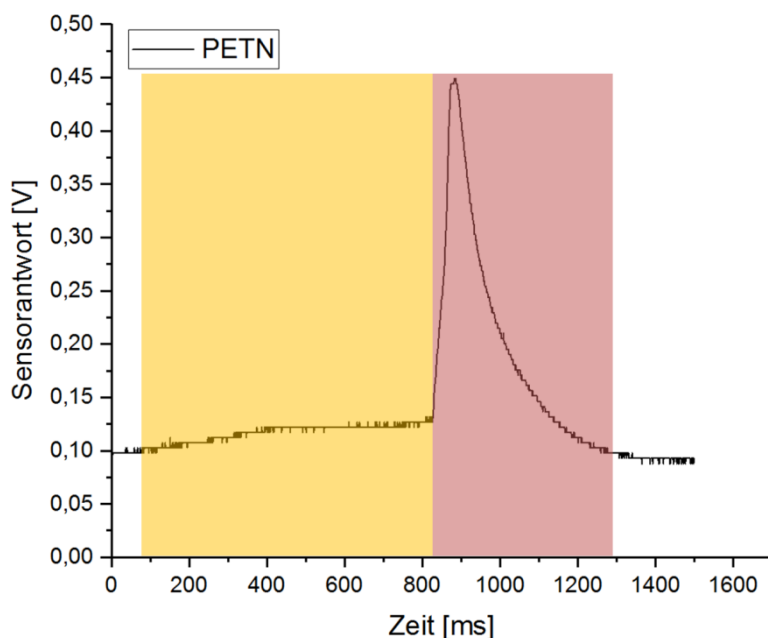


Abbildung 89: Typischer Signalverlauf des Drucksensors beim Vermessen von PETN. Die Reaktionskammer ist gut abgedichtet. Der in Folge der Umsetzung aufgebaute Druck wird erst mit der Zeit wieder abgebaut (roter Bereich). Geringer Druckanstieg kann bereits vor der eintretenden Reaktion beobachtet werden (gelber Bereich).

Folglich ist die Unterscheidung zwischen Explosivstoffen und inerten Materialien auf die Art, wie es bei der vorherigen Auswertung geschah (vgl. **Kapitel 4.4.1**), hier unmöglich. Bildet man den Mittelwert der ersten 100 Datenpunkte und addiert man die dreifache Standardabweichung zu diesem Wert, so gibt es sowohl bei Explosivstoffen, als auch bei inerten Substanzen und sogar Leermessungen Datenpunkte, die oberhalb des Grenzwertes liegen (**Abbildung 90**). Die Stufen, die bei Zucker und Leermessung zu sehen sind, sind auf die Auflösung der Hardware zurückführbar.

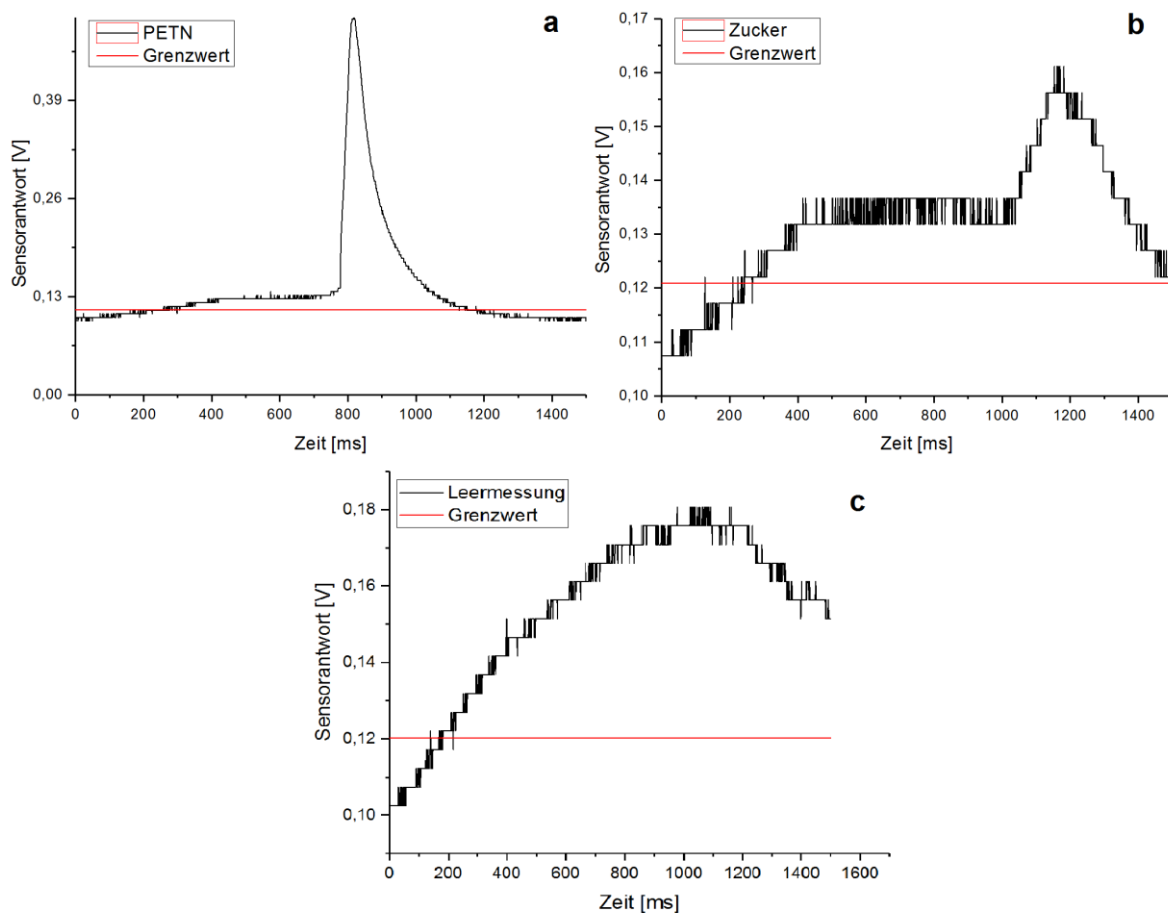


Abbildung 90: Typische Signalverläufe des Drucksensors beim Vermessen von PETN (a), Zucker (b) und während einer Leermessung (c). Als rote Linien sind Grenzwerte eingezeichnet, die mit dem für Prototyp Version 1 entwickelten Algorithmus bestimmt wurden. In allen Fällen sind Werte vorhanden, die oberhalb des Grenzwerts liegen.

Um dieses Problem zu umgehen, wurde entschieden, nicht die Maxima der Sensorantwort für die Auswertung heranzuziehen, sondern die Maxima der Änderungsgeschwindigkeit des Signals (diese Überlegung war schon bei der Auswertung der Photodioden des Aufbaus Version 1 zielführend). Die Überlegung war, dass für die Explosivstoffe die Umsetzung deutlich schneller erfolgt und die Druckänderung pro Zeit von der von den inerten Substanzen oder leerem Heizer

erzeugten erheblich abweicht. Um die Änderungsrate zu bestimmen wurde folgende Formel verwendet: $V_i [\text{V/ms}] = (I_{i+10} - I_i) [\text{V}] / 10 [\text{ms}]$ (V_i : Änderungsrate im Punkt i , I_i : Sensorantwort im Punkt i). **Abbildung 91** zeigt den Vergleich der Änderungsraten für PETN (Explosivstoff), Zucker (inerte Substanz) und Leermessung.

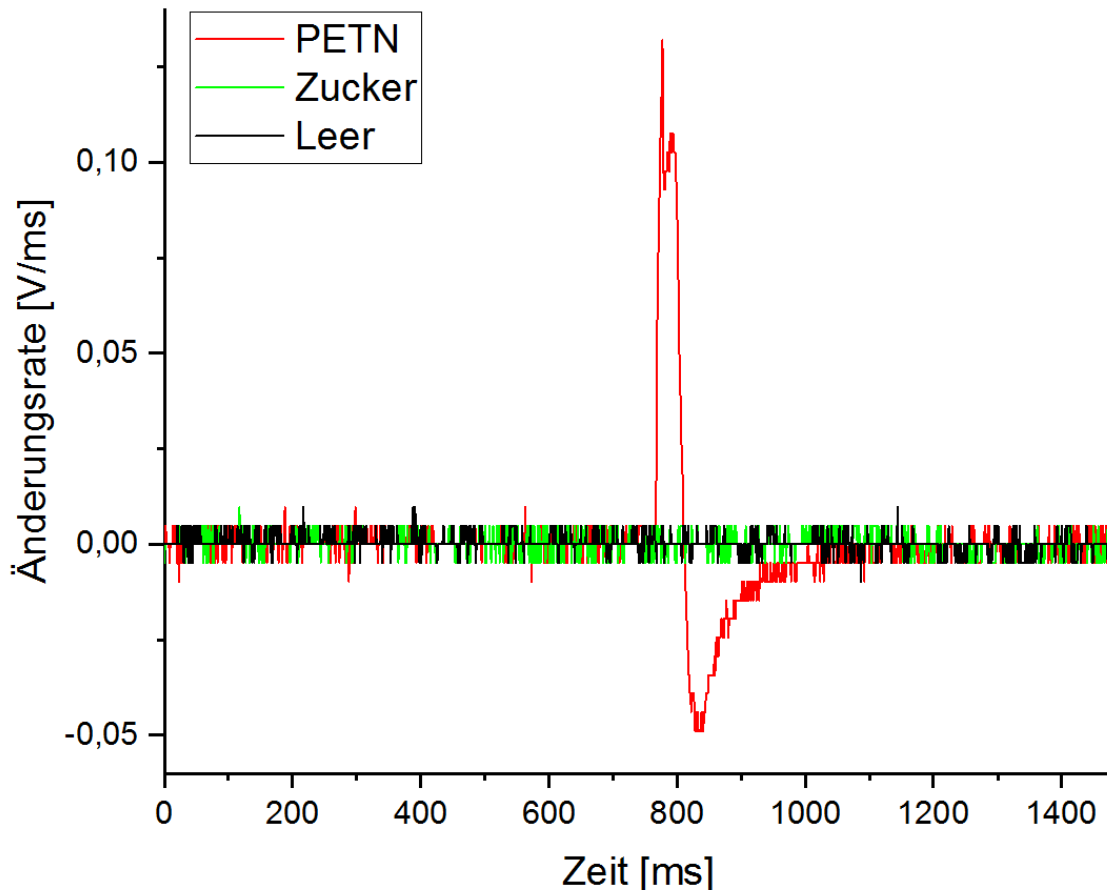


Abbildung 91: Typische Druckänderungsraten für PETN, Zucker und für eine Leermessung. Nur für PETN können vom Rauschen unterscheidbare Werte festgestellt werden.

Für Zucker und die Leermessung bleibt die Änderungsrate im kompletten Verlauf vernachlässigbar klein, während die Änderungsrate von PETN zum Zeitpunkt des Zündens deutlich herausragt.

Da alle Rohsignale als "echt" betrachtet wurden, ist auch für die Änderungsraten der Grenzwert für die Unterscheidung zwischen Signal und Rauschen nicht gegeben. Gesucht wird eher nach dem Grenzwert, der die Unterscheidung zwischen energetischen und inerten Substanzen erlaubt. Dazu wird die ROC-Kurve ausgewertet. Als Merkmal wurde das absolute Maximum der Änderungsrate gewählt. Als echt positive Werte wurden energetische Materialien angesehen. Das Ergebnis ist in **Abbildung 92** dargestellt. Als optimaler Grenzwert wurde derjenige gewählt, bei

dem die Summe der Fehlaussagen am kleinsten ist. Dieser Grenzwert liegt bei 0,01 V/ms. Insgesamt treten 35 falsch negative Aussagen bei keinen falsch positiven auf.

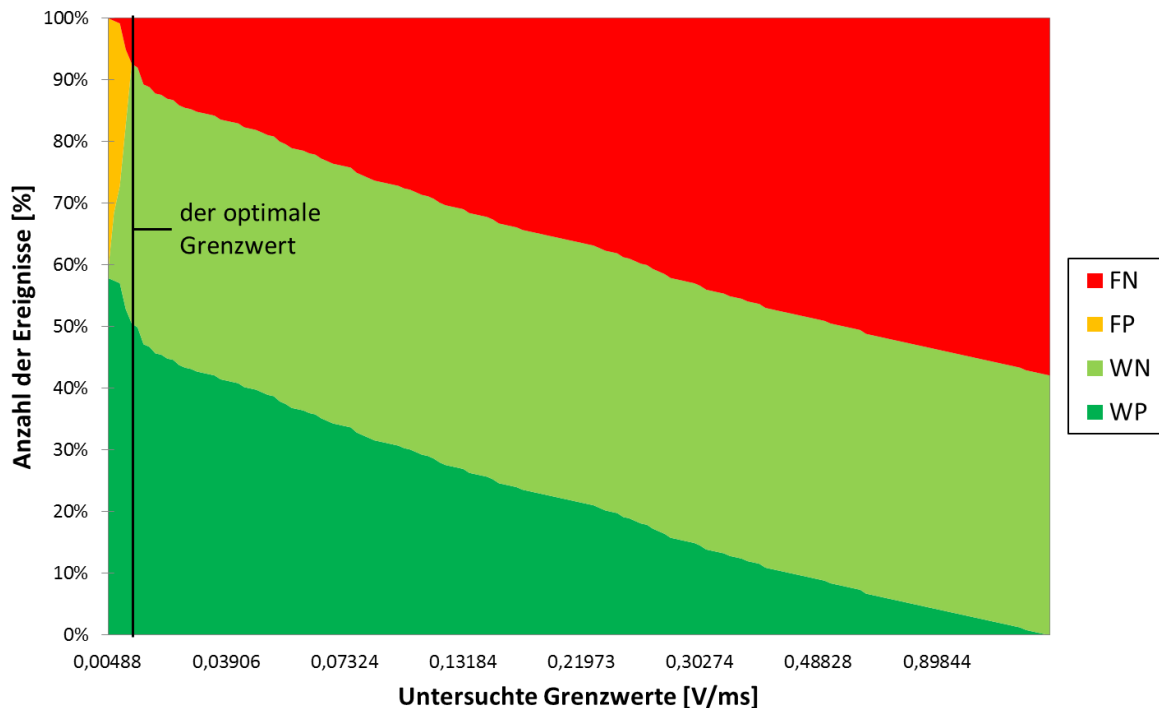


Abbildung 92: Prozentuale Anteile der falsch negativen (FN), falsch positiven (FP), wahr positiven (WP) und wahr negativen (WN) Aussagen für unterschiedliche Werte des Klassifikators. Rote Fläche entspricht den FN Aussagen, gelbe – den FP Aussagen, hell grüne – den WN Aussagen und die dunkel grüne – den WP Aussagen. $WP+FN = 57,9\%$; $WN+FP = 42,1\%$. Der optimale Grenzwert wurde auf 0,01 V/ms gesetzt (kleinste Gesamtzahl der Falschaussagen).

Auf diesem Stadium sind die falsch negativen Aussagen von den wahr negativen nicht unterscheidbar. Das bedeutet: wenn eine Probe anhand des Drucksignals als energetisch eingestuft wird, dann entspricht es der Realität (keine FP). Wird aber eine Probe als inert bezeichnet, so kann es sich immer noch um ein FN handeln. Analog zu der Vorgehensweise bei der Auswertung der Daten für Aufbau Version 1 sollen die negativen Aussagen mit Hilfe der von Photodioden stammenden Daten untersucht werden.

Die Auswertung der Signale von Photodioden erfolgte auf die gleiche Art wie in **Kapitel 4.4.1** beschrieben. Als Merkmal wurde das absolute Maximum der Änderungsrate gewählt, wobei es diesmal nicht durch das Abziehen des Mittelwerts der Maxima der Leermessungen korrigiert wurde. Der Hintergrund ist folgender: da entschieden wurde, alle Werte als "echt" zu behandeln, wären die korrigierten Werte auf jeden Fall für die Auswertung übernommen. Dies bedeutet, alle Werte wären durch die Korrektur um denselben Betrag verändert, was weder auf die ROC-Kurve

noch auf die PCA einen Einfluss hätte. Folglich kann auf diese Korrektur hier verzichtet werden.

Die Signale der Photodioden für die nach der Auswertung des Drucks als negativ definierten Proben (WN + FN Aussagen) wurden ausgewertet. Die Änderungsraten wurden auf dieselbe Art bestimmt wie schon für Druck: $V_i \text{ [V/ms]} = (I_{i+10} - I_i) \text{ [V]} / 10 \text{ [ms]}$ (V_i : Änderungsrate im Punkt i , I_i : Sensorantwort im Punkt i). Die Maxima der Änderungsraten dienten als Merkmal für die ROC-Kurven. Die bestimmten Grenzwerte für die Entscheidung explosiv/ inert sind in der **Tabelle 30** aufgelistet. Außerdem ist die bei den optimalen Grenzwerten beobachtete Anzahl an Aussagen unterschiedlicher Art (WP, WN, FP, FN, wahr, falsch) angegeben.

Tabelle 30: Berechnete optimale Grenzwerte und damit verbundene Mengen an Aussagen jeder Art (WP, WN, FP, FN).

	Grenzwert [V/ms]	WP	WN	FP	FN	wahr	falsch
IR	0,044	26	132	68	9	158	77
VIS	0,02	31	111	89	4	142	93

Wie der **Tabelle 30** entnommen werden kann, bringen die Photodioden mindestens 30% (für IR) bzw. 39% (für VIS) Falschaussagen mit, was sie in diesem Fall für die Unterscheidung energetisch/inert unbrauchbar macht. Jedoch sind die Daten immer noch für die PCA von Interesse, wo allerdings der komplette Datensatz untersucht wird und nicht der mit Hilfe des Drucksensors eingegrenzte.

Da die Photodioden zu der endgültigen Unterscheidung zwischen Explosivstoffen und inerten Substanzen nicht beigetragen haben, wurde die Antwort der Gassensoren für dieselbe Untermenge der Datenpunkte analysiert.

4.5.2 Auswertung der MOX Gassensoren

Zum besseren Verständnis des Verlaufs einer Messung eines MOX Gassensors sind in **Abbildung 93** und **Abbildung 94** exemplarisch zwei Messungen dargestellt. **Abbildung 93** zeigt den Verlauf einer Messung von PETN mit dem MOX Gassensor UST7333 und **Abbildung 94** - das Vermessen von EGDN mit demselben Sensor. PETN wurde als Repräsentant der festen Explosivstoffe gewählt. EGDN vertritt flüssige Explosivstoffe. Die einzelnen Schritte des Versuchs sind farbig hervorgehoben (vgl. **Kapitel 3.4.2.5**).

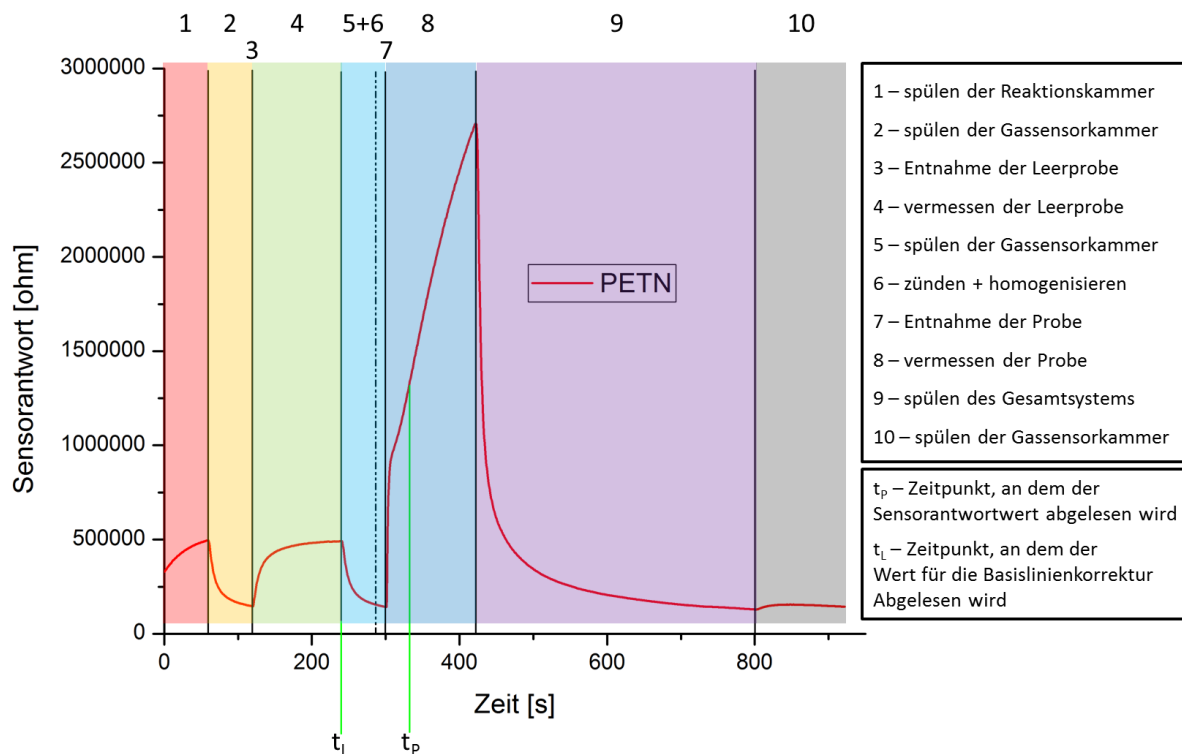


Abbildung 93: Typischer Sensorantwortverlauf des MOX Sensors UST7333 bei Untersuchung eines festen explosionsfähigen Materials (in diesem Fall PETN). Einzelne Schritte des Versuchs sind nummeriert und farbig markiert.

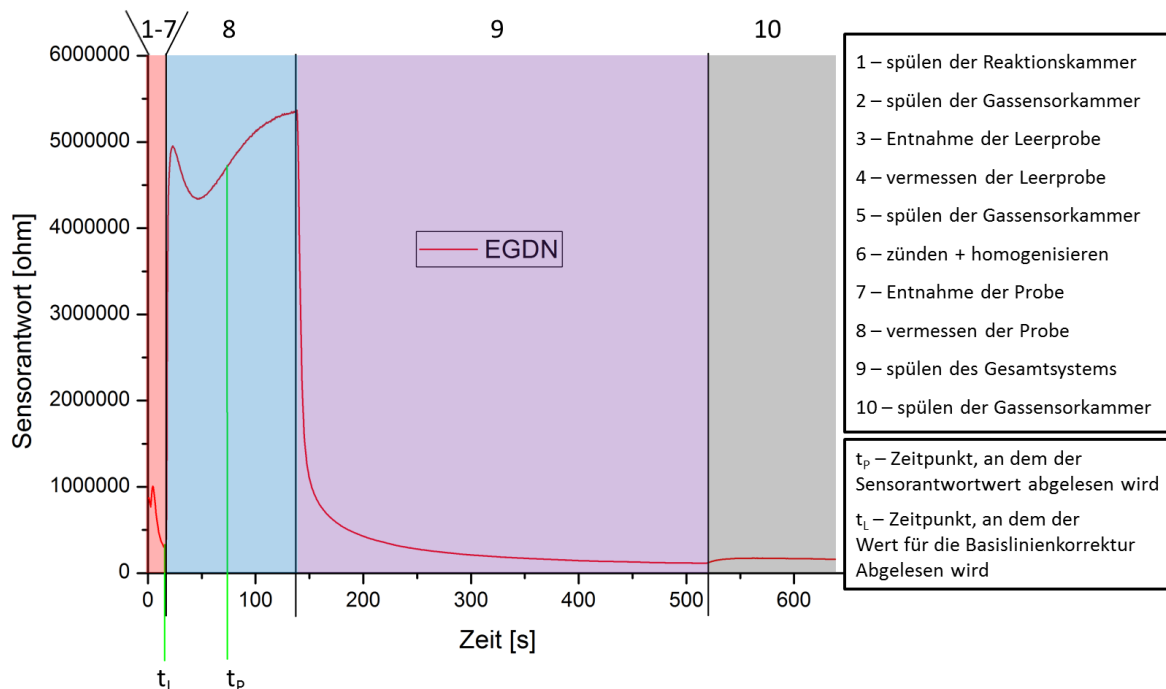


Abbildung 94: Typischer Sensorantwortverlauf des MOX Sensors UST7333 bei Untersuchung eines flüssigen explosionsfähigen Materials (in diesem Fall EGDN). Einzelne Schritte des Versuchs sind nummeriert und farbig markiert.

Als Merkmal zum Aufstellen der ROC-Kurve wurde die Differenz zwischen dem Sensorwiderstand bei der 30. Sekunde ab der Probenahme (t_P) und dem Sensorwiderstand bei der letzten Sekunde der Vermessung der Leerprobe (t_L) gewählt. Der erste Wert wurde so gesetzt, damit die eintretenden Gase sich in der Gassensorkammer gleichmäßig verteilen können. Der Sinn der Differenzbildung ist die Basislinienkorrektur des gemessenen Widerstands.

Mit den so erhaltenen Werten wurde für die als negativ bezeichneten Proben nach einem Grenzwert gesucht, der zur Beseitigung der falsch Negativen führen könnte. Dies erfolgte auch hier mit Hilfe der ROC-Kurve. Alle 6 MOX Gassensoren wurden untersucht. Die Ergebnisse sind in **Tabelle 31** zusammengefasst. Als optimaler Grenzwert wurde jeweils derjenige definiert, bei dem es in Summe zu den wenigsten Falschaussagen kam.

Tabelle 31: Berechnete optimale Grenzwerte für alle eingesetzte MOX Gassensoren. Anzahl der Aussagen jedes Typs (WN, WP, FN, FP) sowie die Gesamtzahl der Falschaussagen (FP+FN) sind aufgelistet. Die Optionen, die aufgrund der hohen Anzahl an Fehlaussagen nicht zu gebrauchen sind, sind rot markiert. Diejenigen Optionen, die eingesetzt werden können sind in gelb und die optimale Option – in grün hervorgehoben.

	Grenzwert [Ω]	WP	WN	FP	FN	FP + FN
Figaro-2620	- 3600	32	193	7	3	10
AS-MLC	- 73	33	175	25	2	27
AS-MLK	3200	33	182	18	2	20
AS-MLN	132000	33	200	0	2	2
UST-7333	47200	35	199	1	0	1
	118000	34	200	0	1	1
UST-4333	3500	33	200	0	2	2

Die Zusammenfassung der Daten in der **Tabelle 31** zeigt, dass die Aussagen der Sensoren Figaro-2620, AS-MLC und AS-MLK zu viele Falschaussagen erlauben, während AS-MLN und die beiden UST Sensoren sehr gute Ergebnisse liefern. Bei UST-7333 wurden 2 verschiedene Grenzwerte gefunden, die jeweils nur eine Falschaussage zulassen - wird der Grenzwert auf 47200 Ω gesetzt (G_1), so kommt es

zu einem falsch positiven, während der Grenzwert bei 118000 Ω (G_2) in einem falsch negativen resultiert (**Abbildung 95**). Hierbei ist der erste Grenzwert zu bevorzugen, denn bei der Detektion von Explosivstoffen sind falsch negative viel gefährlicher als falsch positive.

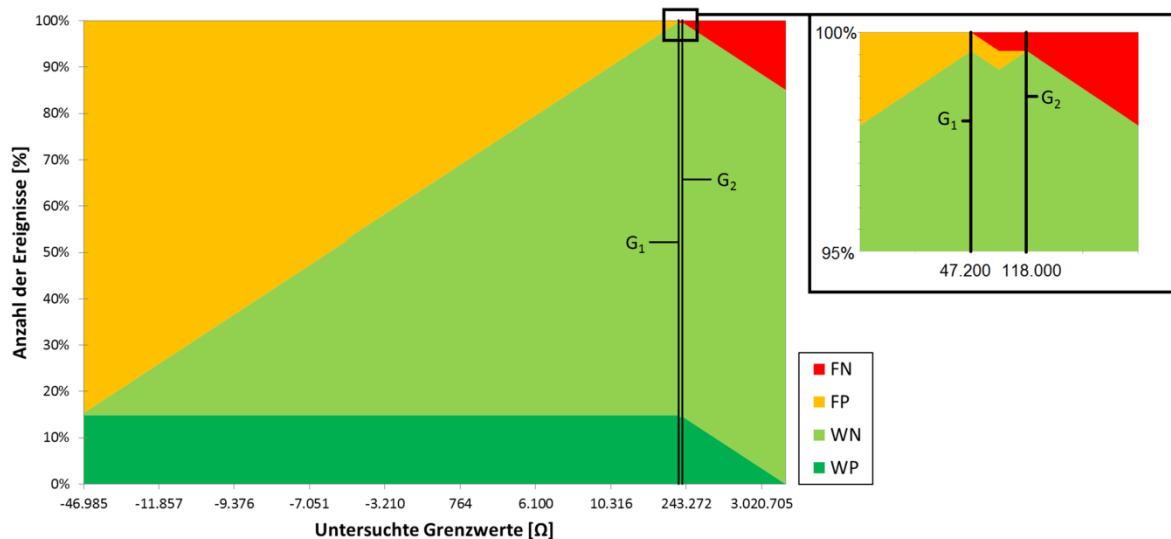


Abbildung 95: Prozentuale Anteile der falsch negativen (FN), falsch positiven (FP), wahr positiven (WP) und wahr negativen (WN) Aussagen für unterschiedliche Werte des Klassifikators. Rote Fläche entspricht den FN Aussagen, gelbe – den FP Aussagen, hell grüne – den WN Aussagen und die dunkel grüne – den WP Aussagen. $WP+FN = 14,9\%$; $WN+FP = 85,1\%$. Der bevorzugte Grenzwert liegt bei 47200 Ω (die Option keine falsch negativen Aussagen zu haben ist im Hinblick auf die Detektion der explosionsfähigen Stoffe besser als falsch positive auszuschließen).

Wird also die Untermenge der Proben, die nach der Auswertung des Drucksensors als negativ eingestuft wurden mit dem MOX Gassensor UST7333 untersucht, so können sie fast fehlerfrei in echt negativ und echt positiv aufgetrennt werden. Lediglich eine Probe wird fälschlicherweise als positiv eingestuft.

4.5.3 Detektionsraten

Noch vor der Durchführung von PCA ist es gelungen, die untersuchten Substanzen in Explosivstoffe und Inertstoffe bis auf eine Fehlzurweisung zu unterteilen. Von den ausgewerteten physikalischen Sensoren zeigte der Drucksensor das größte Unterscheidungspotenzial. Von den MOX Gassensoren erwies sich der UST-7333 als der am besten geeignete. Werden die Daten der beiden Sensoren kombiniert erhält man in 99,8% der Fälle eine richtige Zuweisung. Dabei beträgt die Detektionsrate der Explosivstoffe 100% und die der inerten Substanzen - 99,5%. Die Detektionsraten pro untersuchter Substanz sind in **Abbildung 96** dargestellt.

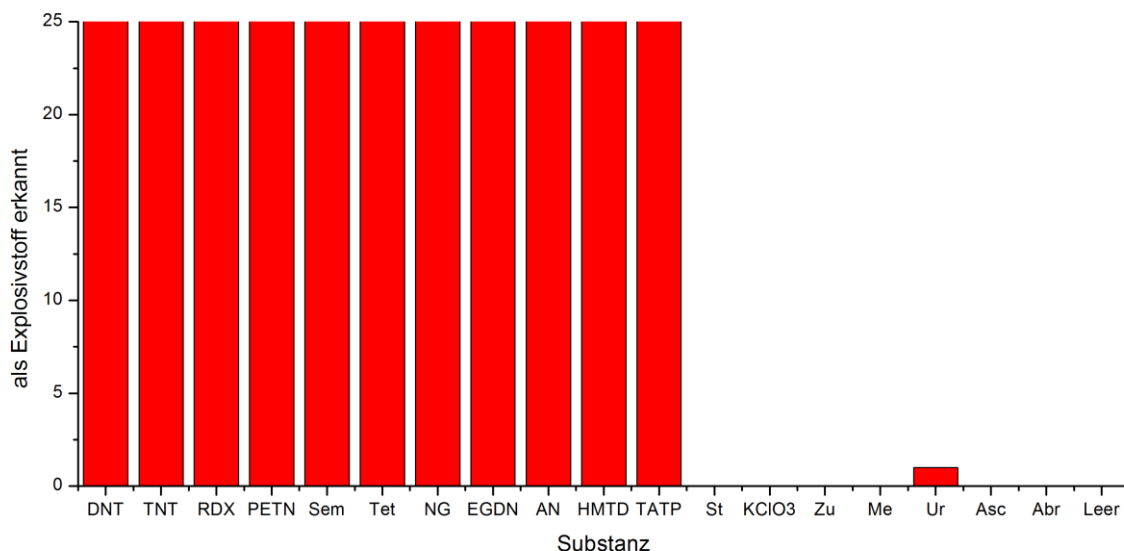


Abbildung 96: Detektionsraten für alle mit Prototyp Version 2 untersuchten Stoffe.

Der inerte Stoff, der die einzige falsch positive Antwort hervorgerufen hat, war der Harnstoff. Der Grund dafür ist, dass bei der Zersetzung von Harnstoff stickstoffhaltige Verbindungen entstehen können auf die UST-7333 reagiert. Eventuell war die Masse der Probe bei dem als positiv gewerteten Lauf etwas größer, so dass die Antwort des MOX Gassensors den gesetzten Grenzwert überschritt.

4.5.4 Simulation realer Einsatzszenarien

Die hervorragende Detektionsrate weist deutlich darauf hin, dass der Aufbau Version 2 auch unter realitätsnahen Bedingungen gute Ergebnisse bringen könnte. Dies wurde in 3 Versuchsreihen überprüft (**Tabelle 32**). Jede Versuchsreihe umfasste 10 Proben, wobei die Anzahl und die Art der explosionsfähigen Proben variiert wurden. Von insgesamt 30 Proben wurden 29 richtig erkannt (grün markiert). Lediglich 1-Amino-2,4,6-Trinitrobenzol führte zu einer falsch negativen Aussage.

Tabelle 32: Versuchsreihen zur Simulation des Einsatzes unter realen Bedingungen. Explosionsfähige Stoffe sind in Rot gelistet. Die Substanzen, die der richtigen Klasse zugewiesen wurden (wahre Aussagen) sind grün hervorgehoben.

	Reihe 1	Reihe 2	Reihe 3
Probe 1	Mehl	Scheuerpulver	Nitrocellulose (nicht stabilisiert)
Probe 2	Backsoda	Zucker	Wetter Roburit B
Probe 3	Ammoniumnitrat	Mehl	Oktol
Probe 4	RDX	Zucker	Zweibasiges Schießpulver

Probe 5	Harnstoff	Scheuerpulver	Plastiksprengstoff (PETN Basis)
Probe 6	Zucker	Zucker	Seismogelit
Probe 7	TNT	RDX	Nobelit 100
Probe 8	PETN	Mehl	1-Amino-2,4,6-Trinitrobenzol
Probe 9	Ascorbinsäure	Zucker	Harnstoffnitrat
Probe 10	Semtex	Mehl	1-Methoxy-2,4,6-Trinitrobenzol

Die erste Reihe diente als Vorversuch. Hier wurden 5 inerte und 5 explosionsfähige Proben behandelt um zu schauen, ob das System in der Lage ist, unterschiedliche Proben nacheinander abzuarbeiten (nicht in Reihen von 25 gleichartigen Proben) ohne dass die Kammern und Schlauchverbindungen kontaminiert werden, was zu Falschaussagen führen könnte. Diese Befürchtung wurde durch 10 von 10 korrekte Zuweisungen widerlegt. Die Intention der 2. Versuchsreihe bestand darin, den alltäglichen Ablauf einer Gepäckkontrolle zu simulieren. Bei einem solchen Szenario überwiegt die Anzahl an inerten Proben deutlich. Auch hier wurden alle 10 Proben der richtigen Klasse zugewiesen. Die dritte Reihe sollte zur Überprüfung der Fähigkeit des Systems dienen, bibliothekfrei zu arbeiten. Hier wurden 10 explosionsfähige Proben angeboten, die vorher mit diesem System nicht getestet wurden und folglich zum Aufstellen des Detektionsalgorithmus nicht beigetragen haben. Hier wurden 9 von 10 Substanzen als explosionsfähig eingestuft - 1-Amino-2,4,6-Trinitrobenzol wurde vom System als inert interpretiert. Dies deutet darauf hin, dass unter der Prämisse der Weiterentwicklung das System in der Lage ist, bibliothekfrei zu arbeiten.

4.5.5 Hauptkomponentenanalyse zum Beurteilen der weiterführenden Unterscheidungsmöglichkeiten

Für PCA wurden folgende Merkmale extrahiert und verwendet:

- Das Maximum der Druckänderungsraten für jede Probe
- Das Maximum der Photostromänderungsraten (IR-Diode) für jede Probe
- Das Maximum der Photostromänderungsraten (VIS-Diode) für jede Probe
- Die Differenz der gemessenen Widerstände zu den Zeitpunkten t_P und t_L für jeden MOX Gassensor für jede Probe (vgl. **Abbildung 93**, **Abbildung 94**)

Insgesamt wurden also für die PCA 9 Merkmale gewählt.

Zuerst wurde versucht, alle Merkmale mit einzubeziehen, um beurteilen zu können, welche von denen besonders viel zur Unterscheidung der Substanzklassen beitragen. Der kumulierte Informationsgehalt über die 3 ersten Hauptkomponenten belief sich hierbei auf 82,6%. **Abbildung 97** stellt den Informationsbeitrag einzelner Variablen zu den Hauptkomponenten dar. Alle physikalischen Sensoren und UST4333 (Vektoren in rot) liefern vergleichbare Informationen. Das gleiche gilt für die restlichen MOX Gassensoren (Vektoren in grün) außer AS-MLN (Vektor in blau), der in deutlich anderer Weise zu den Hauptkomponenten beiträgt. Folglich würde es prinzipiell reichen, pro Gruppe eine Variabel für die PCA zu verwenden – der Gesamtinformationsverlust würde gering ausfallen. AS-MLN sollte auf jeden Fall ausgewertet werden. Es wurde entschieden, von der grünen Gruppe den UST-7333 auszuwählen, denn dieser Sensor hat schon bei der vorangegangenen Auswertung gute Ergebnisse gezeigt. Ähnliche Überlegung führte zur Auswahl des Drucksensors als Vertreter der roten Gruppe. Außerdem wurden beide Photodioden ausgewertet, denn diese würden, wie vorher dargestellt, entscheidend zur Detektion von Treibmitteln wie Schwarzpulver beitragen

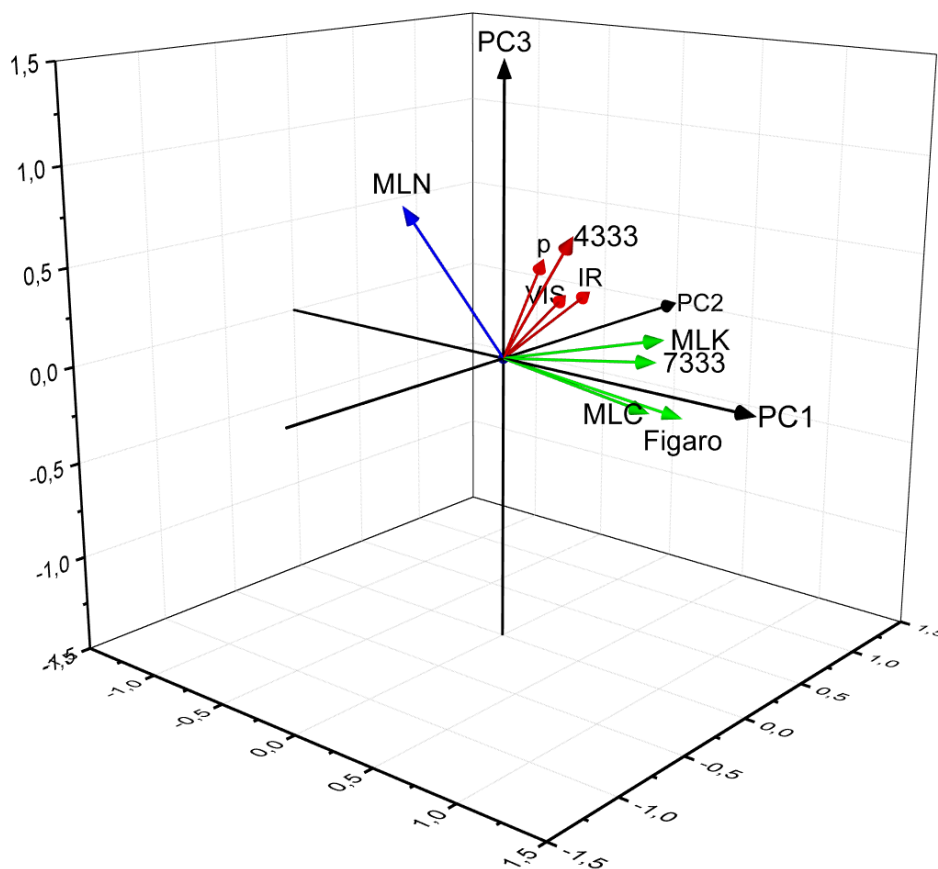


Abbildung 97: Korrelation zwischen extrahierten Merkmalen und ersten drei Hauptkomponenten. Die Merkmale in gleicher Farbe tragen zu den Hauptkomponenten auf vergleichbare Weise bei.

Hiermit wurde die Anzahl der zur Durchführung von PCA herangezogenen Merkmale von 9 auf 5 reduziert. Außerdem wurden nur energetische Materialien analysiert – es besteht kein Interesse daran, inerte Substanzen zu klassifizieren. Da die letzten beinahe fehlerfrei durch den vorangeschalteten Entscheidungsalgorithmus separiert werden können, würde das Auslassen bei der PCA das Ergebnis nicht verfälschen. Der kumulierte Informationsgehalt stieg von 82,6 auf 87%. **Abbildung 98** zeigt die grafische Darstellung der Datenpunkte. Auf der linken Seite ist die 3-dimensionale Darstellung zu sehen während auf der rechten die Projektionen der Datenpunkte auf die PC1/PC2, PC1/PC3 und PC2/PC3 Ebenen gezeigt werden. Die 3 ersten Hauptkomponenten beinhalten rund 87% der Information.

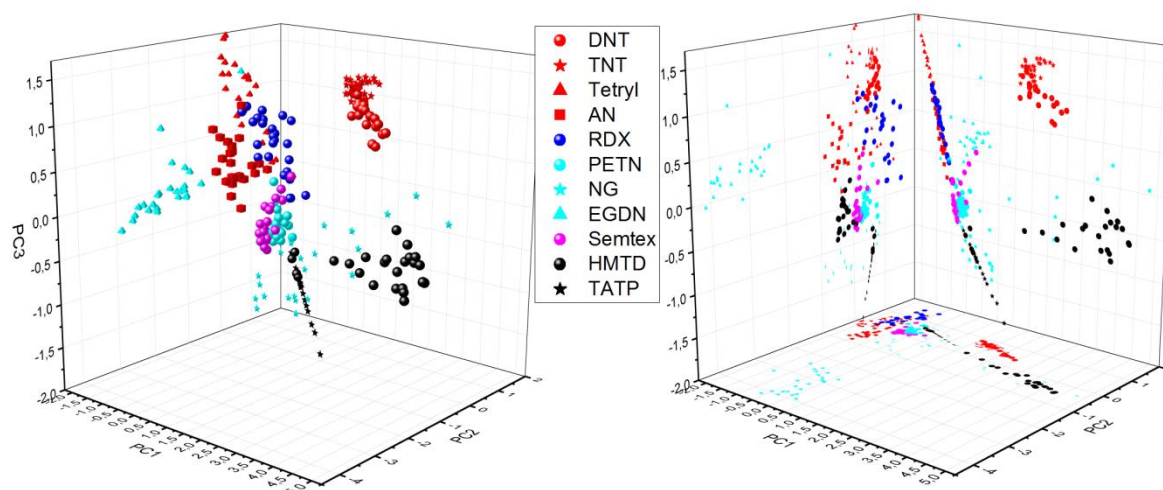


Abbildung 98: PCA Plots für untersuchte explosionsfähige Substanzen. Links ist die 3-D Ansicht abgebildet, während rechts die Projektionen aller Datenpunkte auf PC1/PC2, PC1/PC3 und PC2/PC3 Ebenen dargestellt sind. Datenpunkte für Substanzen des ähnlichen chemischen Aufbaus sind in jeweils gleicher Farbe dargestellt (rot für nitro- und nitroaromatische Verbindungen; blau für RDX als Vertreter der Nitramine, cyan für Nitratester und schwarz für peroxidische Verbindungen). Innerhalb dieser Untermengen erfolgt die Differenzierung zwischen Substanzen nach Form der Datenpunkte.

Ein großes Potential zur Klassifizierung der Explosivstoffe ist aus dieser Darstellung ersichtlich. Es sind separate Bereiche für nitroaromatische Verbindungen (DNT, TNT) und Peroxid basierte Explosivstoffe (HMTD, TATP) deutlich erkennbar. Punktwolken für flüssige Explosivstoffe (NG, EGDN) sind größer als die für feste Substanzen. Dies ist darauf zurückführbar, dass ein Teil der flüssigen Probe schon vor der Zündung verdampfen kann. Auch während der Zündung würden diese Substanzen eher zum evaporieren neigen, es sei denn, der Einschluss wäre gegeben. Dieser größeren Streuung der Datenpunkte kann mit dem Einsatz verbesserter Heizer entgegengewirkt werden. Eine weitere interessante Beobachtung ist die Lagen von Tetryl und Semtex. Ausgehend von der chemischen Struktur sollte Tetryl Eigenschaften der Nitroverbindungen und die der Nitramine vereinen. In der Tat sind

die Datenpunkte für Tetryl zwischen denen von Ammoniumnitrat und denen von RDX zu finden. Semtex, ein Plastiksprengstoff der hauptsächlich aus PETN und RDX besteht, befindet sich auch in der Darstellung aus der **Abbildung 98** in demselben Bereich wie die erwähnten Komponenten. Die Lagen der Wolken für Semtex und Tetryl beweisen, dass unterschiedliche Klassen der explosionsfähigen Substanzen unterschiedliche Bereiche in der gewählten Darstellung einnehmen. Zwar ist die fehlerfreie Klassifizierung mittels Auswertung der verwendeten Sensoren nicht möglich, dennoch scheint sie bei Einsatz geeigneter MOX Gassensoren und verbesserter Prozessführung prinzipiell realisierbar zu sein.

4.6 Auswertung der an der dritten Version des Prototyps zur Detektion von Explosivstoffen durchgeführten Versuche. Bewertung der hergestellten MOX Gassensoren in Hinblick auf ihre Tauglichkeit zur Klassifizierung von Explosivstoffen

Mit Hilfe des entwickelten Aufbaus (Version 2) wurde eine Detektionsrate von 99,8% erreicht (vgl. **Kapitel 4.5.3**). Die gefährlichen falsch negativen Aussagen wurden hierbei ausgeschlossen. Hiermit wurde das primäre Ziel, das Differenzieren zwischen explosionsfähigen und inerten Substanzen, erreicht. Zusätzlich wurde gezeigt, dass das System großes Potential zum Klassifizieren der explosionsfähigen Substanzen aufweist. Eine eindeutige Klassenzuordnung konnte dennoch unter Verwendung von kommerziell erhältlichen Sensoren nicht erfolgen. Um das Differenzieren zwischen einzelnen Substanzklassen zu ermöglichen sollten speziell auf diese Fragestellung hin entwickelte MOX Gassensoren eingesetzt werden. Die Herstellung dieser ist aber oft aufwendig und mit hohen Kosten sowie großem Zeitaufwand verbunden.

Ein denkbarer Weg, schnell und unkompliziert maßgeschneiderte Sensoren herzustellen ist die kontrollierte Verarbeitung der metallorganischen Precursor zu halbleitenden Metalloxiden. Diese werden als sensitive Schicht verwendet. Durch die Auswahl der eingesetzten Precursor und Variationen der Verarbeitung können so Sensoren mit gewünschten Eigenschaften ohne großen Aufwand gefertigt werden. Diese sollten im Anschluss auf ihre Eignung für die vorher definierte Anwendung (hier: Explosivstoffdetektion) getestet werden.

Die Plausibilität dieser Vorgehensweise wurde im Rahmen dieser Arbeit untersucht. Zuerst wurde die angestrebte Anwendung formuliert: Klassifizierung der explosionsfähigen Substanzen nach deren chemischer Struktur. Danach wurde die

Wahl des angestrebten Halbleiters getroffen. Es wurde entschieden, SnO_2 als sensitives Material anzustreben. SnO_2 ist dafür bekannt, empfindlich auf Stickoxide zu reagieren. Die letzten gehören zu Hauptprodukten der Zersetzung von den meisten Explosivstoffen. Auch ist ein direkter Vergleich mit auf dem Markt verfügbaren MOX Gassensoren gewährleistet, da diese oft auf SnO_2 Basis aufgebaut sind. Die sensitiven Schichten sollten außerdem schnell auf das Gasangebot ansprechen und auch rapide regenerieren. So wären kurze Versuchszeiten gewährleistet. Dafür sollte das Verhältnis der Oberfläche zum Volumen für die sensitive Schicht möglichst groß sein. Außerdem sollte das Eindringen der Gasmoleküle in die sensitive Schicht erleichtert werden. Diesen Voraussetzungen genügen zum Beispiel offenporige Dünnschichten oder Matten aus Nanodrähten, die eine erhöhte Beweglichkeit der Ladungsträger über strukturbedingte „Bahnen“ ermöglichen (**Abbildung 99**).

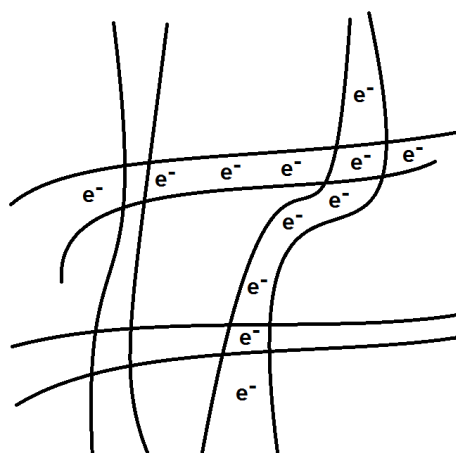


Abbildung 99: Schematische Darstellung einer Matte aus Nanodrähten. Es bilden sich „Bahnen“ aus, auf denen sich Ladungsträger besser bewegen können.

Nachdem das Material der Wahl und die gewünschte Morphologie der sensitiven Schicht festgelegt wurden, sollten geeignete Precursor und Herstellungsverfahren definiert werden. Als Ausgangsverbindungen wurden $\text{Sn}(\text{Py-TFP})_2$ und $\text{Sn}(\text{O}^i\text{Bu})_2$ gewählt. Die erste Verbindung wurde direkt auf dem Sensorsubstrat thermisch zersetzt, woraufhin eine offenporige Dünnschicht entstand, während die zweite in einem Elektrospleinverfahren zur Matte aus SnO_2 Nanodrähten verarbeitet wurde. Jeweils ein Sensor jedes Typs wurde in den entwickelten Aufbau integriert um die Eignung für die formulierte Anwendung zu untersuchen. Außer der hergestellten Sensoren wurden 4 auf dem Markt erhältliche Sensoren eingebaut. Drei davon (UST-7333, UST-5333 und AS-MLN) sind für Stickoxide spezifiziert und einer (AS-MLK) – für CH_4 . Hiermit wäre der Vergleich mit kommerziell erhältlichen Stickoxid Sensoren

gewährleistet. AS-MLK sollte die Zersetzungsprodukte erfassen, auf die die übrigen Sensoren keine Reaktion zeigen würden. Bei der Auswahl von physikalischen Sensoren wurde für dieselben entschieden, die bei den vorangegangenen Untersuchungen zusammen mit UST-7333 zu hohen Detektionsraten geführt haben (vgl. **Kapitel 4.5**).

Bei der Auswahl der zu untersuchenden Analyte wurden Vertreter der unterschiedlichen Klassen der Explosivstoffe gewählt, so dass die eine möglichst große Bandbreite der chemischen Strukturen abgedeckt werden konnte. Inerte Substanzen wurden nicht analysiert, da die Differenzierung zwischen diesen und energetischen Substanzen bereits realisiert wurde. **Tabelle 33** fasst die gewählten Stoffe sowie deren Klassenzugehörigkeit zusammen.

Tabelle 33: Auflistung der untersuchten Substanzen und deren Zugehörigkeiten zu Klassen explosionsfähiger Verbindungen.

Substanz	Klasse
Ammoniumnitrat (AN)	Nitratsalz
Hexamethylentriperoxyddiamin (HMTD)	Peroxid mit Stickstoff im Grundgerüst
Cyclotrimethylentrinitramin (RDX)	Nitramin
Pentaerythritoltetranitrat (PETN)	Nitratester
Semtex 1A (Sem)	Plastiksprengstoff auf PETN/RDX Basis
Triacetontriperoxid (TATP)	Peroxid
Trinitrophenylmethylnitramin (Tet)	Nitroaromatische Verbindung / Nitramin
Schwarzpulver (BP)	Schwefel + Kohle + Kaliumnitrat
Trinitrotoluol (TNT)	Nitroaromatische Verbindung

Sowohl „reine“ Klassen (Peroxide, Nitramine, Nitratester, Nitrate und Nitroaromate) als auch „Mischklassen“ (Peroxid mit Stickstoff im Grundgerüst, Plastiksprengstoff auf Basis von zwei unterschiedlichen Explosivstoffen, nitroaromatische Verbindung

mit einer Nitramingruppe und eine Mischung aus Schwefel, Kohle und Nitratsalz) wurden hiermit Gegenstand der Untersuchung.

4.6.1 Hauptkomponentenanalyse zum Beurteilen der Eignung der entwickelten MOX Gassensoren für die Differenzierung zwischen Klassen der Explosivstoffe

Die Beurteilung der Differenzierungsmöglichkeiten sollte wie schon bei vorhergehenden Untersuchungen mittels PCA erfolgen. Hierzu wurden charakteristische Merkmale definiert, die aus den Rohdaten extrahiert werden sollten. Im Verlauf der Auswertung sollte im Anschluss die Anzahl der Merkmale auf die wesentlichen reduziert werden. Wie in **Kapitel 4.5.5** beschrieben, wurden folgende Merkmale extrahiert:

- Das Maximum der Druckänderungsraten für jede Probe
- Das Maximum der Photostromänderungsraten (IR-Diode) für jede Probe
- Das Maximum der Photostromänderungsraten (VIS-Diode) für jede Probe
- Die Differenz der gemessenen Widerstände zu den Zeitpunkten t_p (30 Sekunden ab Zufuhrbeginn des Analyten) und t_L (Letzte Sekunde der Hintergrundvermessung) für jeden MOX Gassensor für jede Probe

Diesmal wurde aber, wie in **Kapitel 4.4.1** dargestellt, für alle Maxima der Änderungsraten die Unterscheidung zwischen Signal und Rauschen getroffen. Lag das Maximum für eine Messung unterhalb des berechneten Grenzwertes (Mittelwert der Maxima für 10 Leermessungen plus 3σ der aktuellen Messung), so wurde es als Rauschen behandelt und für weitere Auswertung gleich 0 gesetzt.

Des Weiteren wurden zusätzliche Merkmale definiert und extrahiert:

- Die Zeiten ab Zündung, zu denen die Änderungsraten (Druck und Photostrom für beide Dioden) ihren Maximalwert erreicht haben. Für die Fälle, wo das Maximum gleich 0 gesetzt wurde, wurde auch die Zeit gleich 0 gesetzt.
- Die Differenz der Widerstände, die 2 Sekunden ab Beginn der Analytenzufuhr und in der letzten Sekunde der Hintergrundvermessung gemessenen wurden, für jeden MOX Gassensor für jede Probe
- Das Maximum der Widerstandänderungsrate für jeden MOX Gassensor für jede Probe
- Die Zeiten ab Beginn der Analytenzufuhr, zu denen das jeweilige Maximum der Widerstandänderungsrate erreicht wurde

- Die Zeiten ab Ende der Analytenzufuhr, zu denen das Signal des jeweiligen MOX Gassensors auf 50% zurückgegangen ist (Halbwertszeit)

Insgesamt wurden 36 Merkmale extrahiert, die zur PCA beitragen könnten. Diese Merkmale wurden einzeln untersucht, um deren Beitrag zur Differenzierung zwischen einzelnen Substanzklassen beurteilen zu können. Dazu wurden Mittelwerte und Standardabweichungen für jedes Merkmal und für jede Substanz errechnet. Für jedes Merkmal wurden die Mittelwerte in Abhängigkeit von Substanzen in einem Säulendiagramm geplottet. Anhand dieses Diagramms konnte die Aussagekraft von jedem Merkmal in Bezug auf die Differenzierung zwischen einzelnen Substanzen beurteilt werden. **Abbildung 100** zeigt jeweils ein Säulendiagramm für ein Merkmal, das keine Differenzierung erlaubt (links) und für ein weiteres, das zum Unterscheiden beitragen würde (rechts).

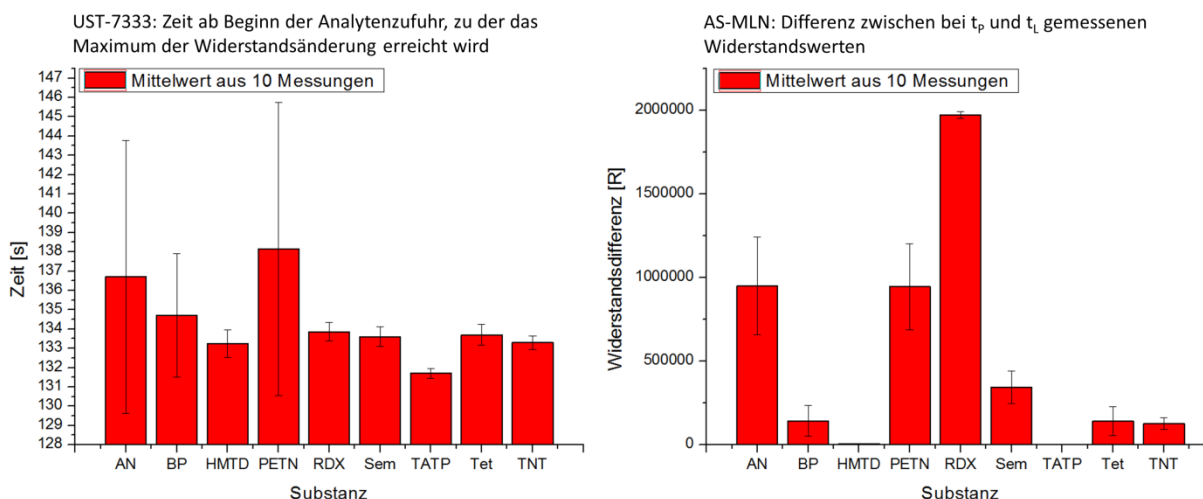


Abbildung 100: Beispiele für Merkmale, die eine Differenzierung erlauben (rechts) und mit Hilfe deren keine Differenzierung möglich ist (links).

Für das links dargestellte Merkmal unterscheiden sich die Mittelwerte nur geringfügig. Lediglich TATP erzeugt einen kleineren Wert, wobei dieser dennoch in Fehlergrenzen von AN und PETN liegt. Folglich ist dieses Merkmal für die Differenzierung zwischen Substanzen/ Substanzklassen nicht zu gebrauchen. Anders sieht es beim dem rechts abgebildeten Diagramm aus. Der Vergleich der Mittelwerte erlaubt die Eingruppierung der Analyte: RDX kann eindeutig differenziert werden; AN und PETN sind zwar voneinander nicht unterscheidbar, können aber vom Rest separiert werden; BP, Sem, Tet und TNT bilden eine weitere vom Rest unterscheidbare Gruppe; HMTD und TATP sind auch mit dem Rest der Analyte unverwechselbar. Dieses Merkmal kann folglich zur Klassifizierung der Substanzen beitragen und sollte für PCA verwendet werden.

Mit Hilfe der beschriebenen Methode wurde die Zahl der Merkmale von 36 auf 24 reduziert. Alle Halbwertszeiten und alle Zeiten ab Beginn der Analytenzufuhr, zu denen die Maxima der Widerstandsänderungen aller MOX Gassensoren erreicht wurden, erwiesen sich als für die Differenzierung unwichtig. Mit den restlichen 24 Variablen wurde eine PCA durchgeführt und der Beitrag der Variablen zu den ersten 3 Hauptkomponenten wurde bestimmt. Dies geschah auf die in **Kapitel 4.5.5 (Abbildung 97)** beschriebene Weise – der Beitrag einzelner Variablen wurde visuell ausgewertet. Falls mehrere Variable eine zusammenhängende Gruppe gebildet haben, wurde ein Repräsentant der Gruppe gewählt. Auf diese Weise wurde die Anzahl der Variablen auf 14 reduziert. **Tabelle 34** fasst die gewählten Merkmale zusammen.

Tabelle 34: Ausgewählte Merkmale, die zur Differenzierung zwischen explosionsfähigen und inerten Substanzen beitragen können.

Nr.	Beschreibung	Abkürzung
1	Maximum der Photostromänderungsrate (VIS Diode)	VIS-f'm
2	Maximum der Druckänderungsrate	p-f'm
3	Zeitpunkt der maximalen Druckänderungsrate (ab Zündung)	p-t(f'm)
4	Maximum der Photostromänderungsrate (IR Diode)	IR-f'm
5	Die Differenz der Widerstände, die 30 Sekunden ab Beginn der Analytenzufuhr und in der letzten Sekunde der Hintergrundvermessung gemessenen wurden (UST-5333)	5333-W(30)
6	Die Differenz der Widerstände, die 30 Sekunden ab Beginn der Analytenzufuhr und in der letzten Sekunde der Hintergrundvermessung gemessenen wurden (AS-MLK)	MLK-W(30)
7	Die Differenz der Widerstände, die 30 Sekunden ab Beginn der Analytenzufuhr und in der letzten Sekunde der Hintergrundvermessung gemessenen wurden (K6)	K6-W(30)
8	Die Differenz der Widerstände, die 2 Sekunden ab Beginn der Analytenzufuhr und in der letzten Sekunde der Hintergrundvermessung gemessenen wurden (K6)	K6-W(2)
9	Die Differenz der Widerstände, die 30 Sekunden ab Beginn der Analytenzufuhr und in der letzten Sekunde der	A1-W(30)

	Hintergrundvermessung gemessenen wurden (A1)	
10	Die Differenz der Widerstände, die 2 Sekunden ab Beginn der Analytenzufuhr und in der letzten Sekunde der Hintergrundvermessung gemessenen wurden (A1)	A1-W(2)
11	Die Differenz der Widerstände, die 30 Sekunden ab Beginn der Analytenzufuhr und in der letzten Sekunde der Hintergrundvermessung gemessenen wurden (AS-MLN)	MLN-W(30)
12	Die Differenz der Widerstände, die 2 Sekunden ab Beginn der Analytenzufuhr und in der letzten Sekunde der Hintergrundvermessung gemessenen wurden (AS-MLN)	MLN -W(2)
13	Die Differenz der Widerstände, die 30 Sekunden ab Beginn der Analytenzufuhr und in der letzten Sekunde der Hintergrundvermessung gemessenen wurden (UST-7333)	7333-W(30)
14	Die Differenz der Widerstände, die 2 Sekunden ab Beginn der Analytenzufuhr und in der letzten Sekunde der Hintergrundvermessung gemessenen wurden (UST-7333)	7333-W(2)

Mit Untermengen dieser 14 Variablen wurden mehrere PCAs durchgeführt und die Ergebnisse verglichen. Das Ziel war, die zum Differenzieren der Substanzklassen oder einzelner Substanzen optimale Kombination der Merkmale zu finden.

PCA 1 wurde nur mit aus den Daten der physikalischen Sensoren extrahierten Merkmalen durchgeführt. Es sollte überprüft werden, ob es möglich ist, ohne MOX Gassensoren das Ziel zu erreichen. Der kumulierte Informationsgehalt der ersten 3 Hauptkomponenten belief sich auf 96%. HMTD und TATP bildeten enge und voneinander gut unterscheidbare Datenpunktwolken. RDX, Ammoniumnitrat und Tetryl lagen eng beieinander. Auch Schwarzpulver und TNT wiesen eine Überschneidung der Datenpunktwolken auf. PETN und Semtex konnten vom Rest und voneinander differenziert werden, wobei in beiden Fällen eine große Streuung der Datenpunkte beobachtet wurde. Klassifizierung der Substanzen nach chemischem Bau war nicht gegeben. Differenzierung zwischen einzelnen Substanzen war nur für TATP und HMTD möglich.

Für PCA 2 wurden nur die Daten der chemischen MOX Gassensoren herangezogen. Das verfolgte Ziel war mit dem für PCA 1 vergleichbar: es sollte überprüft werden, ob

auf den Einsatz von physikalischen Sensoren verzichtet werden könnte. Kein Analyt bildete eine dichte Datenpunktwolke, die vom Rest unterscheidbar wäre. Es konnte auch kein Zusammenhang zwischen der Lage der Wolke und dem chemischen Bau der Substanz gefunden werden.

PCA 3 wurde mit demselben Satz an Variablen durchgeführt, der bei den vorherigen Untersuchungen (vgl. **Kapitel 4.5.5**) verwendet wurde und Potential zur Klassifizierung nach chemischer Struktur aufwies. VIS-f'm, p-f'm, IR-f'm, MLN-W(30) und 7333-W(30) wurden verwendet. Der kumulierte Informationsgehalt belief sich auf 95,6%. Dieser Wert liegt 8,6% höher als bei den vorherigen Untersuchungen bei gleichbleibender Anzahl der Merkmale. Diese Verbesserung ist auf das System zurückzuführen, das besser reproduzierbare Durchführungen zulässt. **Abbildung 101** zeigt den 3D Plot, sowie die Projektionen auf alle 3 Ebenen für die ersten 3 Hauptkomponenten.

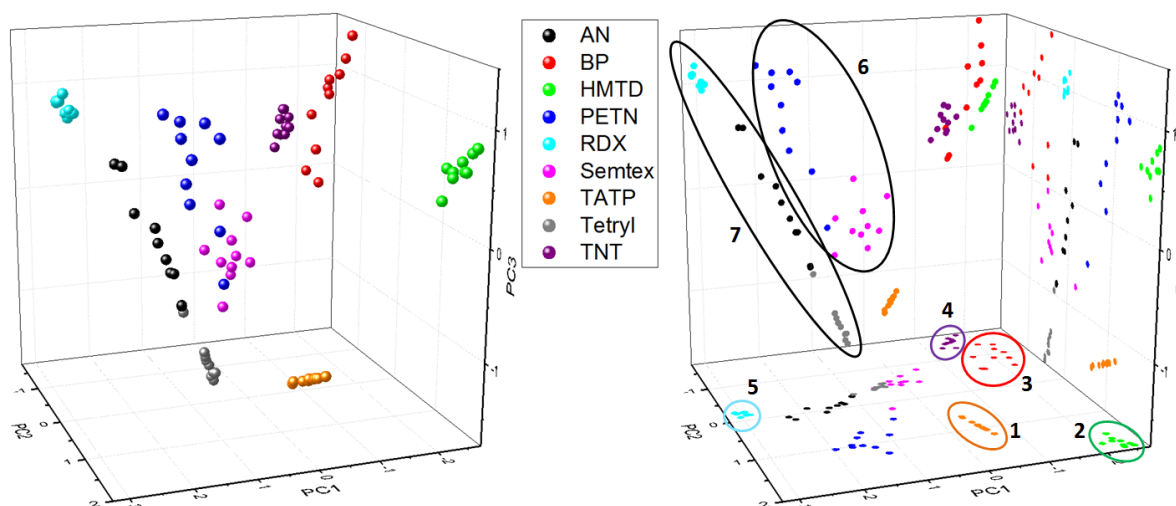


Abbildung 101: PCA Plot für PCA 3. Links ist die 3-D Ansicht abgebildet, während rechts die Projektionen aller Datenpunkte auf PC1/PC2, PC1/PC3 und PC2/PC3 Ebenen dargestellt sind. Datenpunkte der einzelnen Substanzen sind in jeweils gleicher Farbe gezeigt. Projektionen zusammenhängender Datenwolken sind farbig umrandet und nummeriert.

Im Vergleich zu den im Kapitel 4.5.5 diskutierten Ergebnissen konnte hier eine noch bessere Differenzierung erreicht werden. TATP (1), HMTD (2) und RDX (5) bilden dichte Datenpunktwolken und können sowohl von restlichen Substanzen als auch voneinander differenziert werden. TNT (4) bildet auch eine dicht Datenpunktwolke, die aber nah an dem von Schwarzpulver (BP, 3) eingenommenen Bereich liegt. Semtex und PETN überschneiden sich wie erwartet (PETN gehört zu den Bestandteilen von Semtex) und bilden Datenpunktwolke 6. Tetryl liegt wie auch bei vorherigen Untersuchungen im Bereich von AN und RDX (Datenpunktwolke 7).

Zum Durchführen von PCA 4 wurde der Satz der Merkmale, der für PCA 3 verwendet wurde, verändert. Die aus Daten von UST-7333 und AS-MLN extrahierten Merkmale 7333-W(30) und MLN-W(30) wurden durch analoge Merkmale, die von den entwickelten MOX Gassensoren K-6 und A-1 stammten, ersetzt. Es resultierte folgende Merkmaluntermenge: VIS-f'm, p-f'm, IR-f'm, K6-W(30) und A1-W(30). Der kumulierte Informationsgehalt für die ersten 3 Hauptkomponenten stieg um weitere 0,4% und belief sich auf 96%. **Abbildung 102** zeigt die 3D Auftragung sowie die Projektionen der Datenpunkte auf alle 3 Ebenen.

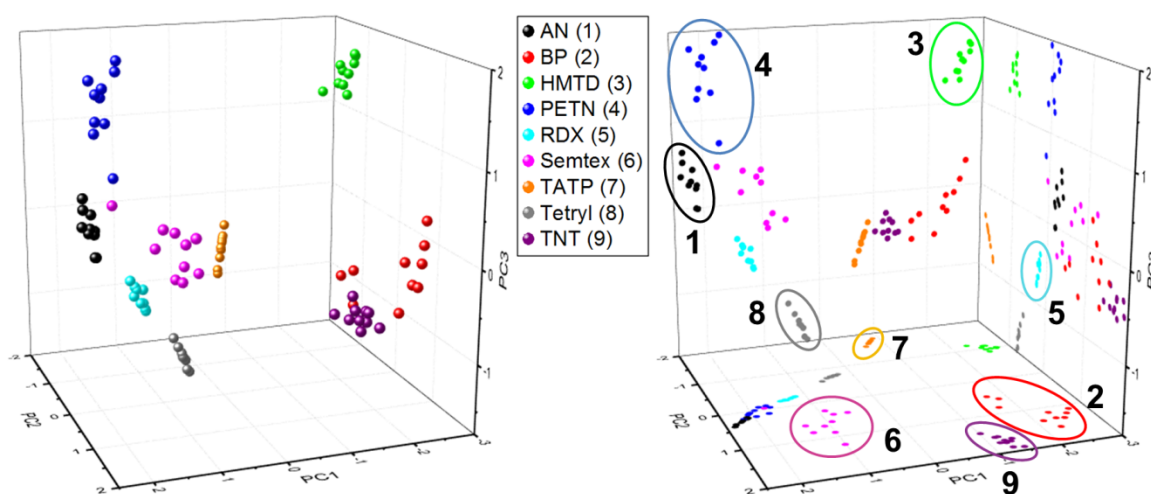


Abbildung 102: PCA Plot für PCA 4. Links ist die 3-D Ansicht abgebildet, während rechts die Projektionen aller Datenpunkte auf PC1/PC2, PC1/PC3 und PC2/PC3 Ebenen dargestellt sind. Datenpunkte der einzelnen Substanzen sind in jeweils gleicher Farbe gezeigt. Projektionen zusammenhängender Datenwolken sind farbig umrandet und nummeriert.

Deutliche Verbesserungen in Bezug auf die Differenzierungsmöglichkeiten sind im Vergleich zu PCA 3 erkennbar. Jede Substanz kann vom Rest differenziert werden. Punktwolke von Tetryl (8) überschneidet sich nicht mehr mit der von AN (1) liegt aber wie erwartet neben RDX (5). Semtex (6) befindet sich auch in der erwarteten Region neben PETN (4) und RDX.

Im weiteren Verlauf wurde untersucht, ob es möglich ist, für die Differenzierung die W(30) Werte durch W(2) Werte zu ersetzen. Sollte es der Fall sein, so wäre hiermit eine nennenswerte Verkürzung der Versuchslaufzeit verbunden. Dies wäre für den späteren Einsatz in der Praxis vorteilhaft. PCAs 5 und 6 wurden durchgeführt. Für PCA 5 wurde folgende Untermenge der Merkmale benutzt: VIS-f'm, p-f'm, IR-f'm, MLN-W(2) und 7333-W(2). PCA 6 wurde anhand von VIS-f'm, p-f'm, IR-f'm, K6-W(2) und A1-W(2) durchgeführt. **Abbildung 103** zeigt den Vergleich der Ergebnisse beider PCAs. 3D Plots der ersten 3 Hauptkomponenten, die bei der PCA 5 (a) bzw. 6

(c) errechnet wurden, sind links dargestellt. Rechts befinden sich die entsprechenden Projektionen (PCA 5 – b; PCA 6 – d).

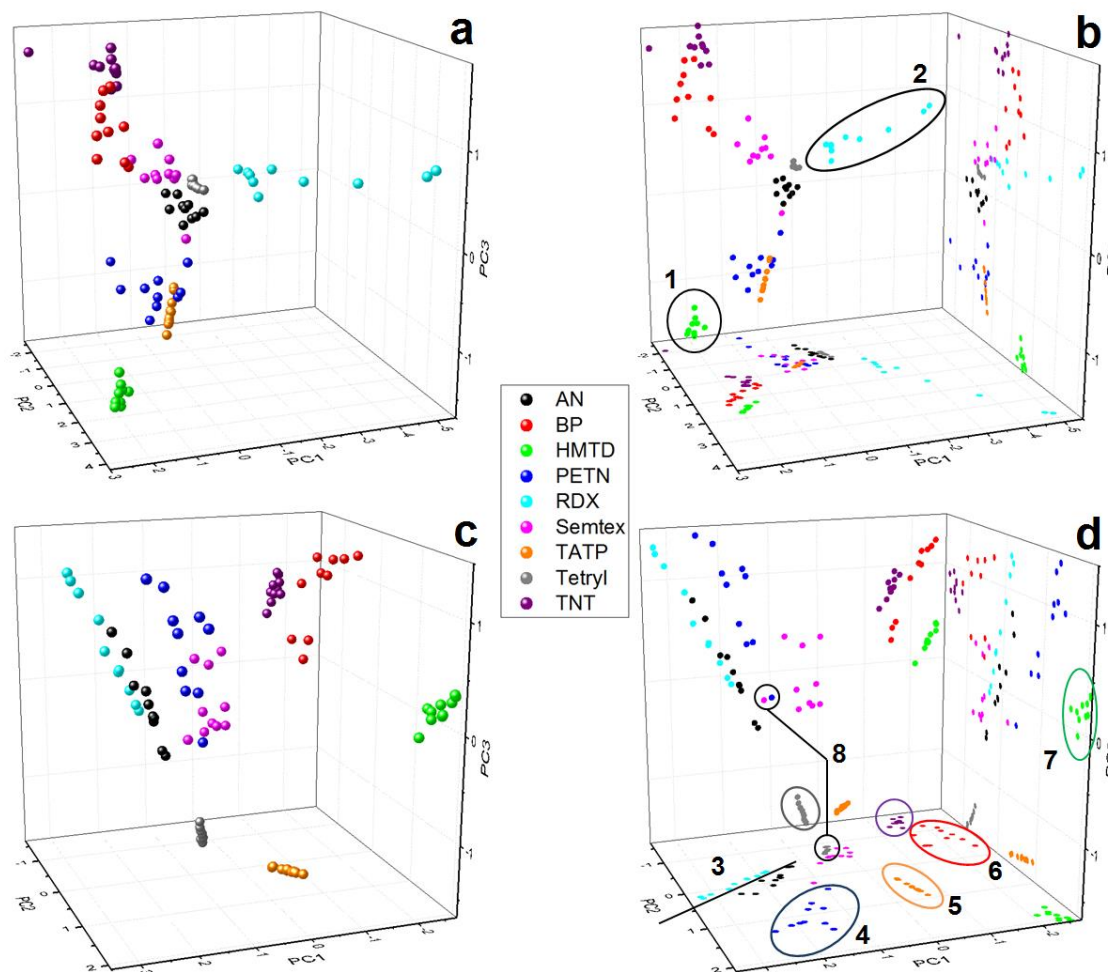


Abbildung 103: PCA Plots für PCAs 5 (a, b) und 6 (c, d). Links ist die 3-D Ansicht abgebildet, während rechts die Projektionen aller Datenpunkte auf PC1/PC2, PC1/PC3 und PC2/PC3 Ebenen dargestellt sind. Datenpunkte der einzelnen Substanzen sind in jeweils gleicher Farbe gezeigt. Projektionen zusammenhängender Datenwolken sind farbig umrandet und nummeriert.

Werden $W(2)$ Werte für frei verfügbare MOX Gassensoren UST-7333 und AS-MLN verwendet, so ist keine Differenzierung zwischen Substanzen mehr gegeben. Lediglich HMTD (1) kann vom Rest unterschieden werden. Auch RDX (2) könnte noch differenziert werden, allerdings ist die Datenpunktwolke sehr breit, was zu Überschneidungen führen kann. Werden aber entsprechende $W(2)$ Werte für die entwickelten Sensoren K-6 und A-1 eingesetzt, so ist eine Differenzierung immer noch möglich (wenn auch etwas schlechter als bei der Verwendung von $W(30)$ Werten, vgl. **Abbildung 102**). RDX und Ammoniumnitrat liegen sehr nah aneinander, wobei das Legen einer Schnittebene (3) zwischen den Datenpunktwolken möglich zu sein scheint. PETN (4), TATP (5), Schwarzpulver (6) und HMTD (7) können nach wie vor untereinander und vom Rest unterschieden werden. Bei Semtex und PETN

kommt es zu einer geringen Überschneidung in PC1/PC2 sowie PC1/PC3 Ebenen. Diese Nähe kann wie schon vorher damit erklärt werden, dass PETN zu den Hauptbestandteilen von Semtex zählt. Zusammenfassend zeigt der Vergleich von PCAs 5 und 6, dass die Antwort der entwickelten Sensoren bereits 2 Sekunden nach Beginn der Analytenvermessung große Aussagekraft hat, während beim Einsatz von frei verfügbaren UST-7333 und AS-MLN erst später brauchbare Werte entstehen. Folglich kann die Versuchsdauer nur beim Einsatz von entwickelten Sensoren gekürzt werden.

Im weiteren Verlauf sollte überprüft werden, ob das Berücksichtigen der Merkmale p-t(f'm), 5333-W(30) und MLK-W(30) das bisher beste erzielte Ergebnis (PCA 4) weiterhin verbessern kann. PCAs 7-9 wurden mit folgenden Untermengen an Merkmalen durchgeführt:

PCA 7: VIS-f'm, p-f'm, IR-f'm, K6-W(30); A1-W(30), p-t(f'm)

PCA 8: VIS-f'm, p-f'm, IR-f'm, K6-W(30); A1-W(30), 5333-W(30), MLK-W(30)

PCA 9: VIS-f'm, p-f'm, IR-f'm, K6-W(30); A1-W(30), p-t(f'm), 5333-W(30), MLK-W(30)

Die Ergebnisse der PCA 7 zeigten keine Verbesserung gegenüber PCA 4. PCAs 8 und 9 ließen keine Differenzierung einzelner Substanzen zu.

Zusammenfassend können folgende Aussagen gemacht werden:

- Mit dem verwendeten Aufbau ist die Klassifizierung nach chemischer Struktur und auch Differenzierung zwischen einzelnen Explosivstoffen möglich.
- Bei gleicher Versuchsdauer erlauben die entwickelten MOX Gassensoren K6 und A1 eine fehlerfreie Differenzierung zwischen untersuchten Explosivstoffen.
- Der Einsatz von entwickelten MOX Gassensoren kann zur deutlichen Verkürzung der Versuchsdauer führen. Die Differenzierbarkeit der einzelnen Substanzen verschlechtert sich hierbei nur wenig.
- Nur physikalische bzw. nur chemische Sensoren können das Problem der Differenzierung nicht lösen. Eine Kombination ist unbedingt erforderlich.

4.6.2 Einfluss der Betriebstemperatur auf sensorische Eigenschaften der verwendeten MOX Gassensoren^[unpub.]

Um das Verhalten der entwickelten Sensoren bei verschiedenen Betriebstemperaturen beurteilen zu können, wurde eine Versuchsreihe aus insgesamt 21 Versuchen durchgeführt (vgl. **Kapitel 3.4.4.3**).

Abbildung 104 zeigt die Sensorantwortverläufe für MOX Gassensor A-1 bei allen 21 Messungen (links). Rechts ist ein Ausschnitt für tiefe Arbeitstemperaturen gezeigt.

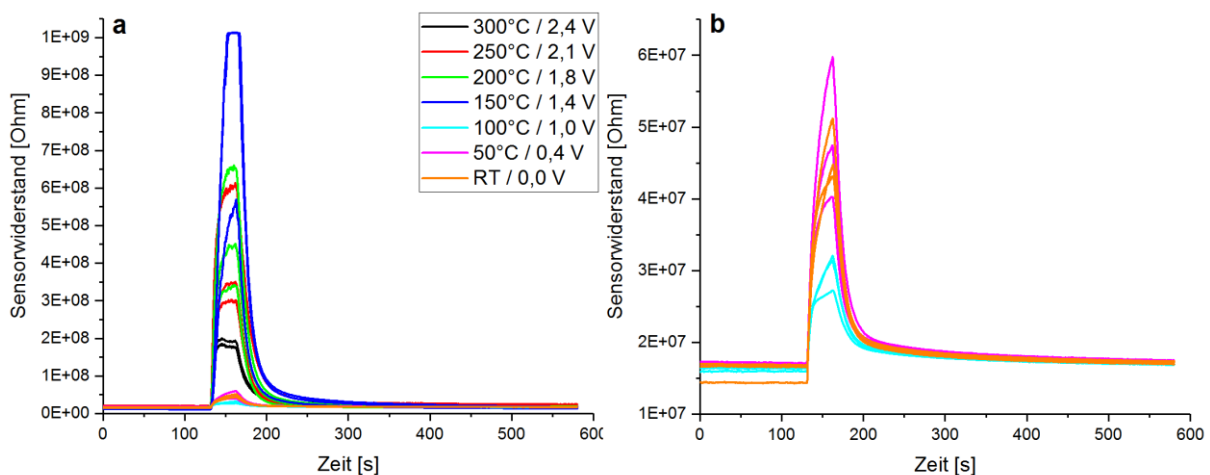


Abbildung 104: Sensorantwortverläufe des MOX Sensors A-1 bei allen untersuchten Betriebstemperaturen (a) und vergrößerte Darstellung der Sensorverläufe für tiefe Temperaturen (RT bis 100°C) (b).

Für hohe Betriebstemperaturen (150-300°C) ist die Reproduzierbarkeit eher gering. Einzelne Messungen bei gleicher Temperatur unterscheiden sich deutlich in Höhe des Ausschlags. Tendenziell vergrößert sich der Ausschlag mit sinkender Betriebstemperatur. Bei tieferen Arbeitstemperaturen (bis einschließlich 100°C) ist der Ausschlag deutlich geringer. Dafür scheint das Verhalten besser reproduzierbar zu sein. Die Abweichungen der Höhe der Maxima sind deutlich geringer und auch die Regeneration des Sensors läuft für alle Messungen bei gleicher Temperatur gleich ab. Trotz des geringen Ausschlags kann die Antwort des Sensors A-1 auf Ammoniumnitrat auch bei Raumtemperatur problemlos ausgewertet werden.

Das Verhalten des MOX Sensors K-6 ist in **Abbildung 105** dargestellt (alle 21 Messungen links und 9 Messungen bei tiefen Betriebstemperaturen rechts).

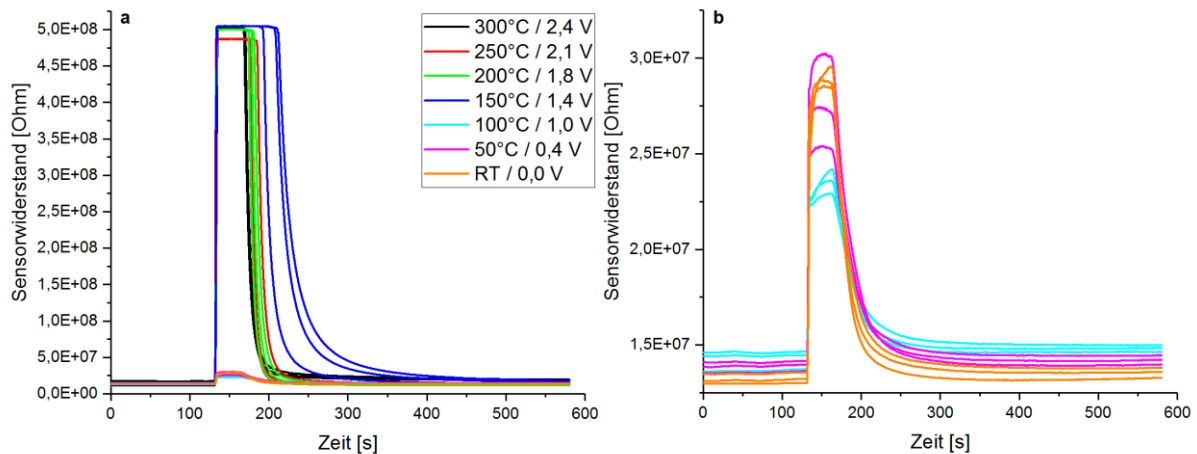


Abbildung 105: Sensorantwortverläufe des MOX Sensors K-6 bei allen untersuchten Betriebstemperaturen (a) und vergrößerte Darstellung der Sensorverläufe für tiefe Temperaturen (RT bis 100°C) (b).

Bei Betriebstemperaturen oberhalb von 100°C ging der Sensor konsequent in die Sättigung. Die Regeneration verlief reproduzierbar und schnell mit der Ausnahme der 3 Messungen bei 150°C – hier trat die Regeneration später ein und verlief etwas langsamer. Bei tiefen Temperaturen (RT-100°C) zeigte der MOX Gassensor K-6 das mit dem von A-1 vergleichbares Verhalten. Auch hier kann das Signalverhalten trotz des geringen Ausschlags (im Vergleich zu höheren Arbeitstemperaturen) problemlos ausgewertet werden.

Beide entwickelten Sensoren können den Untersuchungen nach bei Raumtemperatur betrieben werden. Auswertbare Signaländerung und kurze, reproduzierbare Regenerationsphase bei Abwesenheit der Energiezufuhr von außen zählen zu den Vorteilen der MOX Gassensoren K-6 und A-1.

Abbildung 106 fasst das Verhalten aller vermessenen MOX Gassensoren beim Betrieb bei Raumtemperatur zusammen. Die entwickelten MOX Gassensoren A-1 (a) und K-6 (b) zeigen das vorher diskutierte Verhalten. Auch der Sensor AS-MLN (c) zeigt einen auswertbaren Ausschlag und schnelle Regeneration. Bei Sensor AS-MLK (d) ist zwar ein deutlicher Ausschlag erkennbar (bei allen 3 Messungen wurde Sättigung erreicht), allerdings verläuft die Regeneration deutlich langsamer als bei den 3 vorher beschriebenen Sensoren. Auch der Anfang der Regeneration liegt deutlich später. Die Sensoren UST-5333 (e) und UST-7333 (f) können bei Raumtemperatur nicht betrieben werden. Im ersten Fall ist fast kein Ausschlag erkennbar (Sensitivität nahe 1) und im zweiten Fall ist bei der ersten Messung ein deutlicher Sprung des Sensorwiderstands sichtbar, allerdings ohne erkennbare Regeneration im Anschluss. Die folgenden 2 Messungen sind nicht auswertbar.

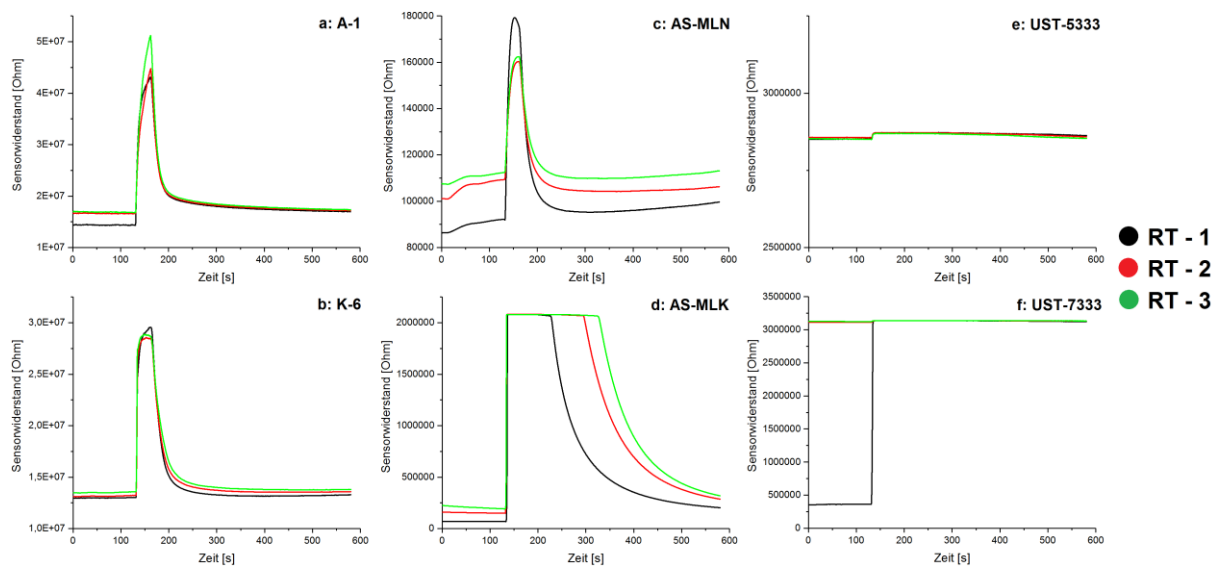


Abbildung 106: Sensorantwortverläufe für alle untersuchten MOX Gassensoren bei Raumtemperatur. Pro Sensor sind jeweils 3 Läufe abgebildet.

Folglich ist der Betrieb bei Raumtemperatur nur für die Sensoren A-1, K-6, AS-MLN und AS-MLK möglich und nur für die ersten 3 sinnvoll. Ein direkter Vergleich der Sensorantwort von A-1, K-6 und AS-MLN ist der **Abbildung 107** zu entnehmen. Die drei MOX Gassensoren wurden anhand von 5 Merkmalen verglichen:

1. Sensitivität gemittelt über 3 Messungen
2. Maximal erreichte Antwortgeschwindigkeit in der Messphase (rot) gemittelt über 3 Messungen (f'max)
3. Maximal erreichte Regenerationsgeschwindigkeit in der Regenerationsphase (grün) gemittelt über 3 Messungen (f'min)
4. Abweichungen der Basislinien für Messung 1 und 2 bzw. 2 und 3 (Abw.BL)
5. Abweichungen der Maxima für Messung 1 und 2 bzw. 2 und 3 (Abw.Max)

Die Sensitivität wurde anhand der Formel $S = R_{\max}/R_{\text{basis}}$ berechnet und über 3 Messungen gemittelt. Die Merkmale f'_{\max} und f'_{\min} wurden auf den basislinienkorrigierten Maximalausschlag bezogen, um die prozentuale Veränderung zu bestimmen. Absolute Ableitungswerte sind wegen unterschiedlichen Größenordnungen der Ausschläge (und hiermit deren Änderungen pro Zeit) unvergleichbar. Für Merkmale Abw.BL und Abw.Max wurden jeweils 2 Werte bestimmt – ein Wert bezieht sich auf die Abweichung der zweiten Messung von der ersten und der andere – auf die Abweichung der dritten Messung von der zweiten. Hier wurde entschieden, keine Mittelwerte zu bilden, da es ungewiss ist, ob es sich

bei den Schwankungen um statistische Abweichungen oder systematische Drifts handelt.

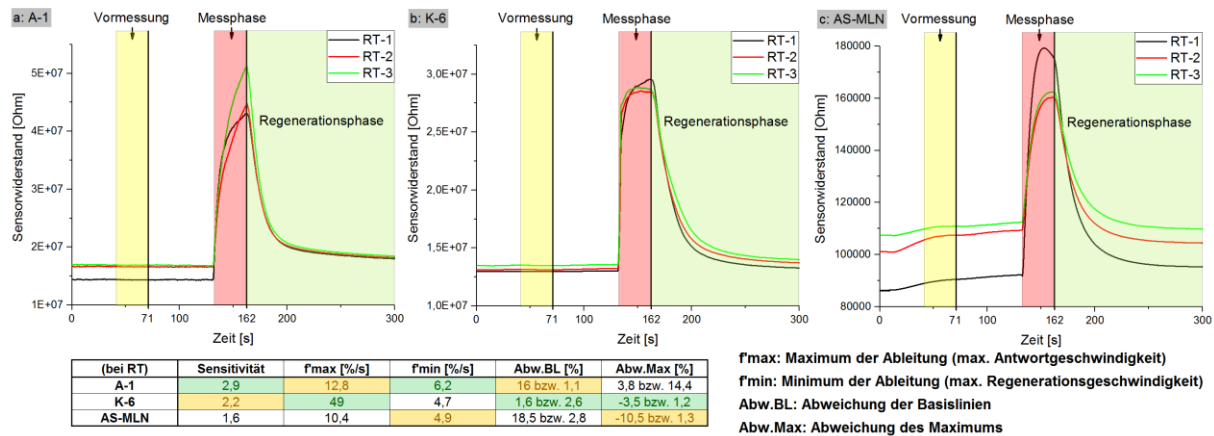


Abbildung 107: Vergleich der Sensorantwortverläufe bei Raumtemperatur für MOX Sensoren A-1, K-6 und AS-MLN. Gegenüberstellung wurde anhand von 5 Merkmalen durchgeführt: Sensitivität, fmax, fmin, Abw.BL, Abw.Max. In der Tabelle ist pro Merkmal das besterzielte Ergebnis in grün und das zweitbeste – in gelb hervorgehoben.

Jeder Sensor zeigt Vor- und Nachteile im Vergleich zu zwei anderen. Es wurde entschieden, ein Ranking einzuführen. Der besterreichte Wert ist in der Tabelle in **Abbildung 107** grün markiert, der zweitbeste – gelb. Zeigt ein Sensor einen „grünen“ Wert, werden 2 Punkte vergeben, bei „gelbem“ Wert – 1 Punkt. Der schlechteste Sensor in jeder Kategorie bekommt keine Punkte. Hiermit ist ein Ranking von 0 bis 10 Punkte möglich. Von der Sensitivität her sind beide entwickelten Sensoren (A-1 und K-6) besser als AS-MLN. Hierbei zeigt A-1 den besten Wert (2,9). Das gleiche gilt für fmax und Abw.BL, wobei bei diesen Merkmalen Sensor K-6 bessere Ergebnisse zeigt. Die größte Regenerationsgeschwindigkeit (fmin) zeigt Sensor A-1 und die minimale Abweichungen der Maxima (Abw.Max) – K-6. Hiermit ergibt sich folgendes Ranking:

- A-1: 6 Punkte
- K-6: 7 Punkte
- AS-MLN: 2 Punkte

Diesem Ranking nach bieten beide entwickelten MOX Gassensoren bei Raumtemperaturbetrieb deutliche Vorteile gegenüber AS-MLN. Besonders höhere Selektivitäten, schnellere Ansprache und geringere Schwankungen des Ausschlags sind für den späteren Einsatz unter realen Bedingungen wichtig. Die Möglichkeit, die entwickelten Sensoren bei Raumtemperatur (ohne Anlegen der Heizspannung) zu

betreiben ist grundsätzlich ein großer Vorteil, denn hiermit wären längere Akkulaufzeiten ermöglicht und hiermit der mobile Einsatz erleichtert.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser wissenschaftlichen Arbeit wurden die Möglichkeit und der Nutzen des Einsatzes von Halbleitergassensoren auf einem komplexen, brandaktuellen Gebiet der Detektion von explosionsfähigen Stoffen bestätigt. Der erforschte Weg kann in Zukunft schnell und unkompliziert auf andere Fragestellungen adaptiert werden.

Einfache Materialherstellungsmethoden wie drop casting erlauben die Herstellung von empfindlichen, schnellen und sparsamen MOX Gassensoren ausgehend von metallorganischen Precursoren. Eine Bibliothek an letzteren ermöglicht folglich das Screening der Materialien im Hinblick auf deren Tauglichkeit für den Einsatz in Szenarien der Wahl.

Moderne analytische Methoden wie flash DSC oder Raman Spektroskopie in Kombination mit Widerstandmessung wurden eingesetzt und erlauben das Beobachten und Analysieren des Herstellungsprozesses der MOX Gassensoren. In Zukunft ist auch die Prozesskontrolle durch den Einsatz der genannten Methoden denkbar.

Es wurde ein System (Hardware und Algorithmen) zur schnellen, verlässlichen und bibliothekfreien Detektion von Explosivstoffen entwickelt. Das System erreicht im überprüften Umfang die Detektionsrate von 99,8% unter vollständigem Ausschluss der gefährlichen falsch negativen Aussagen. Die Fähigkeit des Systems bibliothekfrei zu arbeiten wurde experimentell bestätigt.

Die hergestellten MOX Gassensoren wurden in das entwickelte System integriert und auf deren Tauglichkeit zum Einsatz auf dem Gebiet der Detektion von explosionsfähigen Substanzen untersucht. Es wurde gezeigt, dass die hergestellten Sensoren zum deutlichen Verkürzen der Versuchsdauer führen können. Außerdem zeigen sie im Gegensatz zu industriell gefertigten MOX Gassensoren das Potential zum identifizieren einzelner Vertreter der Explosivstoffe. Dies könnte das Einsatzgebiet des Systems in Zukunft mit Bearbeiten der forensischen Fragestellungen erweitern. Ein weiterer Vorteil der hergestellten MOX Gassensoren besteht in deren Fähigkeit, bei Raumtemperatur messen zu können. Dies führt zur deutlichen Energieersparnis und potenzieller Verlängerung des autonomen Betriebs der Apparatur.

Das Hauptziel des untersuchten Anwendungsgebiets wurde bereits realisiert – unbekannte Substanzen können mittels entwickelter Technik nahezu fehlerfrei den Klassen der explosionsfähigen oder inerten Materialien zugeordnet werden. In Zukunft soll die Identifikation der unbekannten Substanzen angestrebt werden. Dazu soll die Precursorbibliothek im vollen Umfang einbezogen werden. MOX Sensoren basierend auf unterschiedliche Halbleitermaterialien sollen hergestellt und mit dem entwickelten System direkt in der Anwendung untersucht werden. Auch die Möglichkeiten der Herstellungsprozesskontrolle durch moderne Techniken (flash DSC, Raman Spektroskopie in Kombination mit Widerstandsmessungen) sollen ausgiebig untersucht werden. Außerdem soll die Entwicklung passender Probenahmemethoden vorangetrieben werden – dieses Thema wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht adressiert, sollte aber im Hinblick auf den Einsatz unter realen Arbeitsbedingungen in zukünftigen Untersuchungen auf jeden Fall behandelt werden.

Würde es in Zukunft gelingen, das entwickelte System durch passende Probenahmeverrichtungen zu erweitern, erwiese sich sogar das Bearbeiten der forensischen Fragestellungen als möglich, so wäre es ein großer Schritt für die zivile Sicherheit.

Vom Molekül zum Material. Vom Material in die Anwendung. Von der Anwendung zum Ziel – Erhöhung der zivilen Sicherheit.

6. Literaturverzeichnis

- [1] <http://www.connect.de/vergleich/sleep-as-android-schlaftracking-app-test-3197156-7349.html>, zuletzt abgerufen am 20.10.2017
- [2] L. Matarazzo, A. Foret, L. Mascetti, V. Muto, A. Shaffii, P. Maquet, Oxford University Press **2011**, <http://hdl.handle.net/2268/139271>
- [3] <http://www.wiwo.de/technologie/smarthome/kluge-beleuchtung-diese-lampe-ist-schlauer-als-ein-smartphone/10995858.html>, zuletzt abgerufen am 20.10.2017
- [4] https://hps.hs-regensburg.de/keh39187/auswertung_delonghi_online_compressed.pdf, zuletzt abgerufen am 20.10.2017
- [5] <http://www.rauchmeldertest.net/wie-funktionieren-rauchmelder-ein-vergleich/>, zuletzt abgerufen am 20.10.2017
- [6] <http://www.warensortiment.de/messtechnik/messgeraete/gaswarngerate.htm>, zuletzt abgerufen am 20.10.2017
- [7] <http://www.spiegel.de/gesundheit/diagnose/kohlenmonoxid-vergiftung-warum-das-gas-so-gefaehrlich-ist-a-1132534.html>, zuletzt abgerufen am 20.10.2017
- [8] <http://www.frakta.de/pdf/FachartikelLuftgueteSensor.pdf>, zuletzt abgerufen am 20.10.2017
- [9] <https://www.kimessa.de/sensor-messprinzip/halbleiter/>, zuletzt abgerufen am 20.10.2017
- [10] National Consortium for the Study of Terrorism and Responses to Terrorism (START). (2017). Global Terrorism Database, <https://www.start.umd.edu/gtd>, zuletzt abgerufen am 14.08.2017
- [11] <http://www.faz.net/aktuell/politik/sicherheitstechnik-die-bombe-aus-dem-gartenmarkt-1354970.html?GEPC=s47>, zuletzt abgerufen am 20.10.2017
- [12] L. Jürgensen, M. Frank, M. Pyeon, L. Czympiel, S. Mathur, *Organometallics* **2017**, 36, 2331--2337.
- [13] J. Schläfer, D. Graf, G. Fornalczyk, A. Mettenbörger, S. Mathur, *Inorganic Chemistry* **2016**, 55, 5422-5429.
- [14] L. Appel, R. Fiz, W. Tyrra, I. Pantenburg, S. Mathur, *Crystal Growth & Design* **2015**, 15, 1141-1149.
- [15] L. Appel, J. Leduc, C. L. Webster, J. W. Ziller, W. J. Evans, S. Mathur, *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, 54, 2209-2213.

- [16] A. Vomiero, M. Ferroni, M. M. Natile, T. Fischer, R. Fiz, S. Mathur, G. Sberveglieri, *Applied Surface Science* **2014**, 323, 59-64.
- [17] M. Büyükyazi, C. Hegemann, T. Lehnen, W. Tyrra, S. Mathur, *Inorganic Chemistry* **2014**, 53, 10928-10936.
- [18] G. Fornalczyk, M. Valldor, S. Mathur, *Crystal Growth & Design* **2014**, 14, 1811-1818.
- [19] T. Fischer, A. P. Singh, T. Singh, F. Hernández-Ramírez, D. Prades, S. Mathur, *Springer New York*, **2013**; S. 397-438.
- [20] J. Altmayer, S. Barth, S. Mathur, *RSC Advances* **2013**, 3, 11234-11239.
- [21] L. Brückmann, W. Tyrra, S. Stucky, S. Mathur, *Inorganic Chemistry* **2012**, 51, 536-542.
- [22] R. Müller, F. Hernandez-Ramirez, H. Shen, H. Du, W. Mader, S. Mathur, *Chemistry of Materials* **2012**, 24, 4028-4035.
- [23] S. Mathur, A. P. Singh, R. Müller, T. Leuning, T. Lehnen, H. Shen, *In Ceramics Science and Technology; Riedel, R.; Chen, I. -W., Hrsg.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany*, **2012**; S. 291-336.
- [24] Metal Oxide Nanomaterials for Chemical Sensors; Carpenter, M. A.; Mathur, S.; Kolmakov, A., Hrsg.; *Springer*, **2012**; S. 548.
- [25] <http://anorganik.chemie.uni-bonn.de/akstreubel/BA/sicapent.pdf>, zuletzt abgerufen am 20.10.2017
- [26] L. Stiny: Aktive elektronische Bauelemente: Aufbau, Struktur, Wirkungsweise, Eigenschaften und praktischer Einsatz diskreter und integrierter Halbleiter-Bauteile. *Springer-Verlag*, **2016**, ISBN 978-3-658-14387-9
- [27] https://www.springer.com/cda/content/document/cda_downloaddocument/9783658091521-c1.pdf?SGWID=0-0-45-1526076-p177726181, zuletzt abgerufen am 20.10.2017
- [28] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg: Lehrbuch der Anorganischen Chemie. 101. Auflage. *Walter de Gruyter*, Berlin **1995**
- [29] E. Riedel, C. Janiak: Anorganische Chemie. 7. Auflage. *Walter de Gruyter*, Berlin **2007**
- [30] <http://www.spektrum.de/lexikon/physik/photodiode/11179>, zuletzt abgerufen am 20.10.2017
- [31] N. Yamazoe, *Sensors and Actuators B* **2005**, 108, 2–14
- [32] Korotcenkov: Handbook of Gas Sensor Materials, DOI 10.1007/978-1-4614-7165-3

- [33] A. Hulanicki, S. Geab, F. Ingman, *Pure Applied Chemistry* **1991**, 63(9), 1247–1250
- [34] A. R. West: Solid State Chemistry and Its Applications, *John Wiley & Sons*, **1987**, ISBN 0471908746, 9780471908746
- [35] P.A. Cox: Transition metal oxides. An introduction to their electronic structure and properties, *Oxford, Clarendon press* **1995**
- [36] P. S. Patil, L. D. Kadam, *Applied Surface Science* **2002**, 199, 211–221
- [37] S. Hübner, *Advanced Physics* **1994**, 43, 183–356
- [38] Barsan et al., Modeling of sensing and transduction for p-type semiconducting metal oxide based gas sensors, DOI 10.1007/s10832-009-9583-x
- [39] J. Kappler: Characterisation of high-performance SnO₂ gas sensors for CO detection by in situ techniques, Dissertation **2001**
- [40] C. Kittel, Einführung in die Festkörperphysik (dt. Übersetzung), 14. Auflage, *Oldenbourg* **2005**, ISBN 3486577239
- [41] D. Liu, W. W. Lei, B. Zou, S. D. Yu, J. Hao, K. Wang, B. B. Liu, Q. L. Cui, G. T. Zou, *Journal of Applied Physics* **2008**, 104
- [42] Shankar et al., *ScienceJet* **2015**, 4, 126
- [43] N. Yamazoe, G. Sakai, K. Shimano, *Catalysis Surveys from Asia* **2003**, 7, 63–75
- [44] S. R. Morrison, *Sensors and Actuators B* **1987**, 11, 283.
- [45] O. K. Varghese, C. A. Grimes, *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology* **2004**, 5, 505.
- [46] Z. Bai, C. Xie, M. Hu, S. Zhang, D. Zeng, *Materials Science and Engineering: B* **2008**, 12, 149
- [47] D. H. Kim, J. Y. Yoon, H. C. Park, K. H. Kim, *Sensors and Actuators B* **2000**, 62, 61.
- [48] O. Wurzing, G. Reinhardt, *Sensors and Actuators B* **2004**, 103, 104.
- [49] N. Barsan, M. Schweizer-Berberich, W. Göpel, *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* **1999**, 365, 287
- [50] J. A. Rodriguez, T. Jirsak, S. Chaturvedi, M. Kuhn, A. Rodriguez, *Surface Science* **1999**, 442, 400.
- [51] M. Hübner, C. E. Simion, A. Haensch, N. Barsan, U. Weimar, *Sensors and Actuators B* **2010**, 151, 103.

- [52] M. B. Rahmani, S. H. Keshmiri, M. Shafiei, K. Latham, W. Wlodarski, J. du Plessis, K. Kalantar-Zadeh, *Sensor Letters* **2009**, 7, 1
- [53] S. Kannan, H. Steinebach, L. Rieth, F. Solzbacher, *Sensors and Actuators B* **2010**, 148, 126.
- [54] A. Gurlo, N. Barsan, M. Ivanovskaya, U. Weimar, W. Göpel, *Sensors and Actuators B* **1998**, 47, 92.
- [55] Köhler, Meyer: Explosivstoffe, 10. Auflage **2008**
- [56] Agrawal, Hodgson: Organic Chemistry of Explosives **2007**
- [57] M. M. Bociurko: Sprengstoffanschläge mittels IEDs. Präventionsansätze und Detektionstechnologien, *SIAC-Journal – Zeitschrift für Polizeiwissenschaft und polizeiliche Praxis* **2007**, 1, 29-41, http://dx.doi.org/10.7396/2007_1_C
- [58] B. Wells, *Applied Radiation and Isotopes* **2012**, 70 (8), 1729-1746
- [59] Krausa, Reznev: Vapour and Trace Detection of Explosives for Anti-Terrorism Purposes, DOI 10.1007/978-1-4020-2716-1
- [60] Karpas: Ion Mobility Spectrometry: A tool in the war against terror, *Bulletin of the Israel Chemical Society* **2009**, 24
- [61] http://www.smithsdetection.com/index.php?option=com_k2&view=item&layout=item&id=38&Itemid=120&lang=de&lang=de, abgerufen am 04.06.2017, zuletzt abgerufen am 20.10.2017
- [62] P.L. Schmidt, *Veterinary Clinics of North America: Small Animal Practice* **2009**, 39 (2), 241–250
- [63] Leitch, Anderson, Kirkbride, Lennard: Biological organisms as volatile compound detectors: A review, DOI 10.1016/j.forsciint.2013.07.004
- [64] K.G. Furton, G.S. Myers, *Talanta* **2001**, 54 (3), 487–500
- [65] A. Poling, et al., *Psychologie Research* **2010**, 60 (4), 715–728
- [66] J. Yinon, S. Zitrin: Modern Methods and Applications in Analysis of Explosives, Wiley, Chichester, UK/NY, USA, **1996**
- [67] J.A. Shaw, et al., *Optics Express* **2005**, 13 (15) 5853–5863
- [68] J.J. Bromenshenk, C.B. Henderson, G.C. Smith, Appendix S: biological systems, Alternatives for Landmine Detection, *Montana*, **2003**, pp. 273–283 (paper II)
- [69] G. Müller, *Materials* **2016**, 9, 65
- [70] I. T. Jolliffe: Principal Component Analysis, *Series: Springer Series in Statistics, 2nd ed.*, Springer, NY, **2002**, ISBN 978-0-387-95442-4

- [71] H. Abdi, L. J. Williams: Principal component analysis, *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Statistics* **2010**, 2 (4), 433–459
- [72] P. J. A. Shaw: Multivariate statistics for the Environmental Sciences, *Hodder-Arnold* **2003**, ISBN 0-340-80763-6
- [73] K. Fukunaga: Introduction to Statistical Pattern Recognition, *Elsevier* **1990**, ISBN 0-12-269851-7
- [74] I. T. Jolliffe: Principal Component Analysis, *Series: Springer Series in Statistics, 2nd ed., Springer, NY*, **2002**, ISBN 978-0-387-95442-4
- [75] D. Powers: ROC-ConCert: ROC-Based Measurement of Consistency and Certainty, *Spring Congress on Engineering and Technology (SCET). 2. IEEE*. **2012**, 238–241
- [76] T. Fawcett, *Pattern Recognition Letters* **2006**, 27, 861–874
- [77] C. D. Brown, H. T. Davis: Receiver operating characteristic curves and related decision measures: a tutorial, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* **2006**, 80, 24–38, doi:10.1016/j.chemolab.2005.05.004
- [78] T. Fawcett: ROC Graphs: Notes and Practical Considerations for Researchers, *Pattern Recognition Letters* **2004**, 27 (8), 882–891.
- [79] W. F. Hemminger, H. K. Cammenga: Methoden der Thermischen Analyse. *Springer* **1989**, ISBN 3-540-15049-8
- [80] G. Höhne, W. Hemminger, H.-J. Flammersheim: Differential Scanning Calorimetry – An introduction for Practitioners, *Springer, Berlin* **1996**, ISBN 978-3-540-59012-5
- [81] G. S. Bumbrah, R. M. Sharma, *Egyptian Journal of Forensic Sciences* **2015**
- [82] J.B. Lambert, S. Gronert, H.F. Shurvell, D. A. Lighter: Spektroskopie – Strukturaufklärung in der Organischen Chemie, *Pearson* **2012**
- [83] W. H. Bragg, W. L. Bragg, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A*. **1913**, 88 (605), 428–438, doi:10.1098/rspa.1913.0040
- [84] W. Kleber: Einführung in die Kristallographie, *VEB Verlag Technik Berlin* **1969**
- [85] J. M. Hollas: Moderne Methoden in der Spektroskopie, *Vieweg, Braunschweig/Wiesbaden* **1995**, ISBN 3-540-67008-4
- [86] S. Hüfner: Photoelectron spectroscopy, principles and applications, *Springer, Berlin/Heidelberg/New York* **1996**, ISBN 3-540-41802-4
- [87] M. Mulisch, U. Welsch: Romeis Mikroskopische Technik, *Springer* **2010**, ISBN 978-3-8274-2254-5

- [88] D. C. Bell, A. J. Garratt-Reed: Energy Dispersive X-ray Analysis in the Electron Microscope, *Garland Science* **2003**, ISBN 978-0-203-48342-8
- [89] D. McMullan, *Scanning* **2006**, 17 (3), 175–185
- [90] T. Heidemann, S. Mathur, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2014**, 506-510
- [91] <http://med-supplies.de/zubehoer/pipetten/eppendorf-research-r-plus-pipette-fix.html>, zuletzt abgerufen am 20.10.2017
- [92] <https://www.jlm-innovation.de/products/moxstick>, zuletzt abgerufen am 20.10.2017
- [93] A. Lepcha et al., *Journal of Physical Chemistry C* **2015**, 18835-18842
- [94] V. Mathot et al., *Thermochemica Acta* **2011**, 522, 36-45
- [95] S. Hiebler: Kalorimetrische Methoden zur Bestimmung der Enthalpie von Latentwärmespeichermaterialien während des Phasenübergangs, Dissertation **2006**
- [96] https://ipc.uni-jena.de/downloads/Lehre/Parhmazie/IAII/praktikum/IAII_07_ThermischeAnalyse.pdf, zuletzt abgerufen am 20.10.2017
- [97] M. Schubnell, Methodenentwicklung in der thermischen Analyse: Teil 2, *UserCom21* **2005**, https://www.mt.com/dam/mt_ext_files/Editorial/Simple/0/methodenentwicklungta2tausercom22ds0104.pdf, zuletzt abgerufen am 20.10.2017
- [98] N. Schumann: Bewertung des Verfahrens Flash-DSC zur Charakterisierung und zum Nachweis von Explosivstoffen, Bachelorarbeit **2016**
- [99] <https://www.edmundoptics.de/testing-detection/detectors/normal-response-0.20mmsup2sup-silicon-detector/>, zuletzt abgerufen am 20.10.2017
- [100] <https://www.edmundoptics.de/testing-detection/detectors/ingaas-detector-70um-dia-to-46/>, zuletzt abgerufen am 20.10.2017
- [101] <https://www.mouser.de/ProductDetail/Honeywell/26PCBFA6G/?qs=pLJKYPamQJwpazeaKcMP6g%3D%3D>, zuletzt abgerufen am 20.10.2017
- [102] http://www.produktinfo.conrad.com/datenblaetter/500000-524999/502247-da-01-en-ERDGAS_SENSOR_AS_MLK.pdf, zuletzt abgerufen am 20.10.2017
- [103] http://www.umweltsensortechnik.de/fileadmin/assets/downloads/gassensoren/single/DataSheet-GGS-7330-T_Rev1702.pdf, zuletzt abgerufen am 20.10.2017
- [104] http://www.umweltsensortechnik.de/fileadmin/assets/downloads/gassensoren/single/DataSheet-GGS-3530-T_Rev1702.pdf, zuletzt abgerufen am 20.10.2017
- [105] <http://www.figarosensor.com/products/2620pdf.pdf>, zuletzt abgerufen am 20.10.2017

- [106] <https://de.tdk.eu/inf/57/ds/ak2.pdf>, zuletzt abgerufen am 20.10.2017
- [107] <http://www.mouser.com/ds/2/427/bpw21r-205198.pdf>, zuletzt abgerufen am 20.10.2017
- [108] <http://www.roithner-laser.com/datasheets/pd/pt511-2.pdf>, zuletzt abgerufen am 20.10.2017
- [109] http://www.produktinfo.conrad.com/datenblaetter/500000-524999/502248-da-01-en-STICKSTOFF_OXID_SENSOR_AS_MLN.pdf, zuletzt abgerufen am 20.10.2017
- [110] http://www.produktinfo.conrad.com/datenblaetter/500000-524999/502242-da-01-en-KOULENMONOXIDE_SENSOR_AS_MLC.pdf, zuletzt abgerufen am 20.10.2017
- [111] http://www.umweltsensortechnik.de/fileadmin/assets/downloads/gassensoren/single/DataSheet-GGS-4430-T_Rev1702.pdf, zuletzt abgerufen am 20.10.2017
- [112] http://www.umweltsensortechnik.de/fileadmin/assets/downloads/gassensoren/single/DataSheet-GGS-5430-T_Rev1702.pdf, zuletzt abgerufen am 20.10.2017
- [113] R. Matyas, J. Pachman, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* **2010**, 35, 31-37
- [114] I. Giebelhaus et al., *Inorganica Chimica Acta* **2011**, 372, 340–346
- [115] L. C. Nehru, C. Sanjeeviraja, *Journal of Advanced Ceramics* **2014**, 3(3), 171-176
- [116] C. Wang, L. Yin, L. Zhang, D. Xiang, R. Gao, *Sensors (Basel)* **2010**, 10(3), 2088–2106.
- [117] http://www.umweltsensortechnik.de/fileadmin/assets/downloads/gassensoren/single/DataSheet-GGS-9530-T_Rev1702.pdf, zuletzt abgerufen am 20.10.2017
- [118] http://www.umweltsensortechnik.de/fileadmin/assets/downloads/gassensoren/single/DataSheet-GGS-8530-T_Rev1702.pdf, zuletzt abgerufen am 20.10.2017
- [119] http://www.umweltsensortechnik.de/fileadmin/assets/downloads/gassensoren/single/DataSheet-GGS-6530-T_Rev1702.pdf, zuletzt abgerufen am 20.10.2017
- [120] http://www.umweltsensortechnik.de/fileadmin/assets/downloads/gassensoren/single/DataSheet-GGS-2530-T_Rev1702.pdf, zuletzt abgerufen am 20.10.2017
- [121] http://www.umweltsensortechnik.de/fileadmin/assets/downloads/gassensoren/single/DataSheet-GGS-1530-T_Rev1702.pdf, zuletzt abgerufen am 20.10.2017
- [122] http://www.umweltsensortechnik.de/fileadmin/assets/downloads/gassensoren/single/DataSheet-GGS-1430-T_Rev1702.pdf, zuletzt abgerufen am 20.10.2017

[123] G. Brauer: Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie. 3., umgearb. Auflage. Band I. *Enke, Stuttgart* **1975**, ISBN 3-432-02328-6

[124] Information wurde im persönlichen Gespräch mit Vertreter des Herstellers erhalten

[125] M. Kwokaa, L. Ottavianob, M. Passacantandob, S. Santuccib, G. Czempika, J. Szubera, *Thin Solid Films* **2005**, 490, 36– 42

[unpub.] die so gekennzeichneten Kapitel (inkl. Unterkapitel) beinhalten nicht publizierte Ergebnisse. Veröffentlichungen sind in Vorbereitung.

7. Anhang

7.1 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schematische Darstellung eines Metalls im Hinblick auf dessen Leitereigenschaften. In rot sind Atomrümpfe abgebildet, in blau - freie Elektronen (Elektronenwolke).	7
Abbildung 2: Die zur elektrischen Leitung führenden Prozesse in einem Halbleiter. Links: Freiwerden eines Elektrons, rechts: Wandern eines Elektrons des benachbarten Atoms.	8
Abbildung 3: Bändermodell. Oben: die Verteilung der Energieniveaus bei verschiedener Anzahl wechselwirkender Atome; unten: die Entstehung des Valenzbands.	9
Abbildung 4: Bändermodell für Isolatoren, Halbleiter und Leiter.	10
Abbildung 5: Der Einfluss unterschiedlicher Dotierungen auf die Leitfähigkeit des Halbleiters. Links: n-dotierter Halbleiter, rechts: p-dotierter Halbleiter.	11
Abbildung 6: Bändermodell für n- und p-dotierte Halbleiter.	12
Abbildung 7: Mechanismen der Wechselwirkung von n-Typ Metalloxiden mit Gasen. 1: Wechselwirkung mit Sauerstoff, 2: Wechselwirkung mit Raumfeuchte, 3: Einfluss der reduzierenden Gase, 4: Einfluss der oxidierenden Gase.	16
Abbildung 8: Klassifikation der Explosivstoffe nach Art der Verwendung.	17
Abbildung 9: 2-dimensionale Darstellung der Antworten von Sensor 1 (X-Achse) und Sensor 2 (Y-Achse) für 4 Substanzen (A-D).	25
Abbildung 10: Projektion der Datenpunkte auf eine Gerade mit Erhaltung der größtmöglichen Varianz - erste Hauptkomponente.	26
Abbildung 11: Verteilung der Information auf Hauptkomponenten sowie kumulativer Informationsgehalt.	27
Abbildung 12: Verteilung der echt positiven und negativen Aussagen auf unterschiedliche Klassifikatorwerte. Oben: jedem Wert können entweder echt positive oder echt negative zugeordnet. Fehlerfreie Auftrennung ist möglich. Unten: im blau markierten Bereich kommt es zu Überschneidungen - falsche Aussagen sind unvermeidbar.	28
Abbildung 13: Verteilung der wahr positiven (WP), falsch positiven (FP), falsch negativen (FN) und wahr negativen (WN) Aussagen als Funktion des Klassifikatorwertes.	29
Abbildung 14: Klassische ROC Kurve. Datenpunkte des Sensor 1 sind zum Entscheidungstreffen verwertbar. Sensor 2 liefert Aussagen nach Zufallsprinzip. Die Daten von Sensor 3 wurden falsch interpretiert.	31

Abbildung 15: Grafische Darstellung der Verteilung von WP, WN, FP und FN als Funktion des Grenzwertes in Form eines gestapelten Flächendiagramms. Mit vertikalen Linien sind exemplarisch 3 denkbare Grenzwerte markiert.	32
Abbildung 16: Molekül- (a) und Kristallstruktur (b) von $\text{Sn}(\text{Py-TFP})_2$ ^[90]	37
Abbildung 17: Aufbau eines unbeschichteten Sensors der Firma UST. Links ist das Schema zu sehen (Heizer in Rot und die Interdigitalstruktur (IDS) in Grün). Rechts ist eine Abbildung unter 100-facher Vergrößerung dargestellt.	38
Abbildung 18: Eine laborübliche Mikroliterpipette der Firma Eppendorf (a) ^[91] sowie schematische Darstellung des Auftropfens (b).	39
Abbildung 19: Visualisierung der Vorgehensweise zum Einstellen der erwünschten Sensorsubstrattemperatur. Eine experimentell erstellte Wertetabelle (links) liegt der Auftragung der erreichten Temperatur als Funktion der Heizspannung (rechts) zugrunde. Für Heizspannungen über 1,5 V ist eine lineare Anpassung der resultierenden Funktion möglich (blaues Bereich). Die zum Erreichen der gewählten Temperatur benötigte Heizspannung kann folglich mit der maschinell berechneten Funktionsgleichung bestimmt werden.	40
Abbildung 20: MOX-Stick der Firma JLM Innovation – eine Aufnahmevorrichtung für handelsübliche MOX Gassensoren ^[92]	42
Abbildung 21: Skizze des Aufbaus zum Elektrosinnen verwendeten Aufbaus ^[93] . ..	44
Abbildung 22: Aufbau eines Chip Sensors für flash DSC. Die Probe wird im Probenbereich mittels eines feinen Tierhaars platziert ^[98]	45
Abbildung 23: Beispielhaftes Temperaturprogramm für eine Untersuchung mit flash DSC.	46
Abbildung 24: Temperaturprogramm zum Heizen von Sensor 16. Die Kalzinierung erfolgte in einem Anschlussmodul im Raman Spektroskop bei gleichzeitiger Aufnahme von Raman Spektren und des Widerstands an der interdigitalen Struktur.	50
Abbildung 25: Schematischer Aufbau der eingesetzten Gasmischanlage (GMA). .	51
Abbildung 26: Schematischer Aufbau der ersten Version des Prototyps zur Detektion von explosionsfähigen Substanzen.	57
Abbildung 27: Schematischer Aufbau der zweiten Version des Prototyps zur Detektion von explosionsfähigen Substanzen.	61
Abbildung 28: Konstruierter Heizer (als Bild (links) und schematisch (rechts)). Ein CuNi44 Draht wird in 6 Windungen gewickelt. In der Mitte wird ein Konus aus Kupferfolie platziert. Feste oder flüssige Probe wird in den Kupferkonus eingeführt.	63
Abbildung 29: Für den Einsatz im Prototyp Version 3 modifizierte Gassensorkammer.	67

- Abbildung 30:** Verlauf der Leistungsaufnahme eines unbeladenen Chip Sensors (Aufnahme von Basislinien). 8 Messläufe sind überlagert dargestellt. Einzelne Messläufe unterscheiden sich in erreichter Endtemperatur. 74
- Abbildung 31:** Verlauf der Leistungsaufnahme der ersten Probe. Acht Messläufe für die Probe und 8 Messläufe des unbeladenen Chip Sensors (schwarzer Kasten) sind dargestellt. 75
- Abbildung 32:** Verlauf der Leistungsaufnahme eines gebrauchten Chip Sensors. 8 Messläufe sind überlagert dargestellt. Einzelne Messläufe unterscheiden sich in erreichter Endtemperatur. 76
- Abbildung 33:** Basislinienkorrigierte Verläufe der Leistungsaufnahme der Proben 1 (a), 2 (b) und 3 (c). Für jede Probe sind 8 Messläufe überlagert dargestellt. Einzelne Messläufe unterscheiden sich in erreichter Endtemperatur. 77
- Abbildung 34:** Vergleich der Verläufe der Leistungsaufnahme eines unbeladenen (a) und eines gebrauchten (b) Chip Sensors. Es sind jeweils 10 Messläufe mit gleicher Endtemperatur überlagert dargestellt. 79
- Abbildung 35:** Basislinienkorrigierte Leistungsaufnahme der Probe 3 beim Erhitzen auf 250°C. 10 Messläufe sind überlagert dargestellt. 80
- Abbildung 36:** Basislinienkorrigierte Leistungsaufnahme der Probe 5 beim Erhitzen auf 350°C. 10 Messläufe sind überlagert dargestellt. 81
- Abbildung 37:** Basislinienkorrigierte Leistungsaufnahme der Probe 7 beim Erhitzen auf 450°C. 10 Messläufe sind überlagert dargestellt. 81
- Abbildung 38:** Basislinienkorrigierte Leistungsaufnahme des von Sensor 8 stammenden Partikels. In Rot ist der Verlauf während des ersten Messlaufs dargestellt. In Blau ist der Durchschnitt der nachfolgenden 9 Messläufe abgebildet. 82
- Abbildung 39:** Basislinienkorrigierte Leistungsaufnahme des Analyten beim Erhitzen auf 450°C. Die Verweildauer der Probe auf RT nach jedem Messlauf wurde auf 5 s verlängert. 10 Messläufe sind überlagert dargestellt. 83
- Abbildung 40:** Raman-Spektrum für ein unbeschichtetes Sensorsubstrat. Im rot umrahmten Bereich ist eine auf die eingesetzte Optik zurückzuführende Struktur zu sehen. 85
- Abbildung 41:** Raman-Spektren für Sensoren K-2, K-5, K-8, K-11 und K-14, sowie ein Vergleichsspektrum für Zinndioxid (grün umrahmt). 86
- Abbildung 42:** Zeitlicher Temperatur- und Widerstandsverlauf der Vermessung des Sensors K-16. Raumtemperaturstufen sind von 1 bis 9 durchnummeriert. 87
- Abbildung 43:** Zeitlicher Temperatur- und Widerstandsverlauf der Vermessung des Sensors K-16 – vergrößerte Ansicht ab Sekunde 25000. 88
- Abbildung 44:** Raman-Spektren des Sensors K-16. Jeweils 3 Spektren für jede Raumtemperaturstufe sind dargestellt. Eine Übersicht über alle Raumtemperaturstufen (a) und Gegenüberstellung der Spektren für Stufen 1-3 (b), 4-

7 (c) sowie 8 und 9 (d) sind gegeben. Zum Precursor gehörenden Signale sind mit roten Pfeilen markiert (c). Im rot umrandeten Bereich (d) ist der von der eingesetzten Optik bedingter Muster erkennbar. Auf Raumtemperaturstufen 8 und 9 treten Signale des SnO_2 auf. 89

Abbildung 45: Exemplarische Antwort des Sensors Fig2602 auf Angebot von CO. Unmittelbar aus dem ausgelesenen Sensorwiderstand kann die Basislinie (R_a), der Minimum des Widerstandes (R_g) und Zeitpunkte des Erreichens des Minimums (t_A) oder der Intensitätsabnahme um 90% (t_E) bestimmt werden. Das Minimum der 1. Ableitung ($dR/dt(\min)$) ist ein weiteres Merkmal, das hier zugänglich ist. 91

Abbildung 46: Exemplarisches Verhalten des hergestellten MOX Gassensors K-7 im Verlauf der gesamten Messreihe. 94

Abbildung 47: Schematische Darstellung der Wechselwirkung des Zinndioxids mit NO_2 (1) und CO (2). 94

Abbildung 48: Sensitivität aller Sensorgruppen für untersuchte Betriebstemperaturen (bezogen auf CO). 95

Abbildung 49: Ableitungsminima aller Sensorgruppen für untersuchte Betriebstemperaturen (bezogen auf CO). 96

Abbildung 50: Optischer Vergleich der in einem 1-Schritt und 2-Schritt Prozessen hergestellten MOX Sensoren (100-fache Vergrößerung). 97

Abbildung 51: Schematische Darstellung des Querschnitts der Sensoroberfläche nach einem (links) und nach 2 (rechts) Beschichtungsschritte. 98

Abbildung 52: $t(90)$ aller Sensorgruppen für untersuchte Betriebstemperaturen (bezogen auf CO). 98

Abbildung 53: Antwort des MOX Sensors K-7 auf das Angebot von CO bei der Betriebstemperatur von 150°C . Bereits in der Phase des Angebots von CO (grün markiert) erhöht sich der Widerstand auf das oberhalb der Basislinie liegende Niveau. 99

Abbildung 54: Sensitivität aller Sensorgruppen für untersuchte Betriebstemperaturen (bezogen auf NO_2). 100

Abbildung 55: Ableitungsmaxima aller Sensorgruppen für untersuchte Betriebstemperaturen (bezogen auf NO_2). 102

Abbildung 56: $t(90)$ aller Sensorgruppen für untersuchte Betriebstemperaturen (bezogen auf NO_2). 103

Abbildung 57: Sensitivität der Sensorgruppe 1-3 in Bezug auf CO und NO_2 105

Abbildung 58: Sensitivität der Sensorgruppe 4-6 in Bezug auf CO und NO_2 105

Abbildung 59: Sensitivität der Sensorgruppe 7-9 in Bezug auf CO und NO_2 106

Abbildung 60: Sensitivität der Sensorgruppe 10-12 in Bezug auf CO und NO_2 106

Abbildung 61: Sensitivität der Sensorgruppe 13-15 in Bezug auf CO und NO_2 107

Abbildung 62: Literaturbekannte Sensitivitätswerte für MOX Gassensor UST7330 ^[103]	108
Abbildung 63: Ableitungsextrema der Sensorgruppe 1-3 in Bezug auf CO und NO ₂	110
Abbildung 64: Ableitungsextrema der Sensorgruppe 4-6 in Bezug auf CO und NO ₂	110
Abbildung 65: Ableitungsextrema der Sensorgruppe 7-9 in Bezug auf CO und NO ₂	111
Abbildung 66: Ableitungsextrema der Sensorgruppe 10-12 in Bezug auf CO und NO ₂	112
Abbildung 67: Ableitungsextrema der Sensorgruppe 13-15 in Bezug auf CO und NO ₂	113
Abbildung 68: t(90) der Sensorgruppe 1-3 in Bezug auf CO und NO ₂	114
Abbildung 69: t(90) der Sensorgruppe 4-6 in Bezug auf CO und NO ₂	115
Abbildung 70: t(90) der Sensorgruppe 7-9 in Bezug auf CO und NO ₂	115
Abbildung 71: t(90) der Sensorgruppe 10-12 in Bezug auf CO und NO ₂	116
Abbildung 72: t(90) der Sensorgruppe 13-15 in Bezug auf CO und NO ₂	116
Abbildung 73: XPS Spektrum des Sensors K-1. Im rot umrandeten Bereich sind ansatzweise die Sn3p Peaks erkennbar.	121
Abbildung 74: Hochaufgelöstes XPS Spektrum des O1s Peaks für Sensor K-1... ..	122
Abbildung 75: Hochaufgelöstes XPS Spektrum der Sn3d Peaks für Sensor K-1.	123
Abbildung 76: XPS Spektren für Sensoren K-4, K-7, K-10 und K-13.	124
Abbildung 77: Hochaufgelöste XPS Spektren der Sn3d Peaks für Sensoren K-7 und K-10.	125
Abbildung 78: Optische Aufnahmen der Sensoren K-2, K-5, K-8, K-11 und K-14 sowie exemplarische Abbildung des Sensors vor Ausheizen (100-fache Vergrößerung).	126
Abbildung 79: 3-D Aufnahme und Profilmessung eines Ausschnitts des Sensors K-8 (500-fache Vergrößerung.	127
Abbildung 80: typischer Signalverlauf des Drucksensors beim Vermessen von PETN. Die bei der Umsetzung sich aufbauende Schockwelle ruft ein scharfes Signal aus.	132
Abbildung 81: Prozentuale Anteile der falsch negativen (FN), falsch positiven (FP), wahr positiven (WP) und wahr negativen (WN) Aussagen für unterschiedliche Werte des Klassifikators. Rote Fläche entspricht den FN Aussagen, gelbe – den FP Aussagen, hell grüne – den WP Aussagen und die dunkel grüne – den WN	

Aussagen. $WP+FN = 15,9\%$; $WN + FP = 84,2\%$. Der optimale Grenzwert (zum Ausschließen von Falschalarmen) liegt bei $6,16 \times 10^{-3} \text{ V}$ 133

Abbildung 82: Typische Antwort der UV-VIS Diode auf Schwarzpulver. Das rot umkreiste Signal wird von der Flamme, die sich bei der Umsetzung bildet, hervorgerufen. Das breite Signal (grünes Bereich) ist auf das Leuchten des heißen Heizers zurückzuführen. 134

Abbildung 83: Erste Ableitung des Signals der UV-VIS Photodiode (in Antwort auf die Umsetzung von Schwarzpulver). Der Anstieg im grünen Bereich ist auf das Leuchten des Heizers zurückzuführen. Die rote Linie markiert den gewählten Grenzwert zur Signal/Rauschen Unterscheidung. 135

Abbildung 84: Typische Antwort eines MOX Gassensors (hier: UST3430) in einer Vormessung (links) und auf die Reaktionsprodukte von RDX (rechts). Blaue Bereiche entsprechen den Zeitfenstern, während deren die Ventile auf Bypass geschaltet sind. Die grünen Bereiche sind den Zeitfenstern des Gasdurchflusses durch die Reaktionskammer zugeordnet. 137

Abbildung 85: Prozentuale Anteile der falsch negativen (FN), falsch positiven (FP), wahr positiven (WP) und wahr negativen (WN) Aussagen für unterschiedliche Werte des Klassifikators. Rote Fläche entspricht den FN Aussagen, gelbe – den FP Aussagen, hell grüne – den WN Aussagen und die dunkel grüne – den WP Aussagen. Alle Analyte, bis auf die mit physikalischen Sensoren diskriminierten, sind hier berücksichtigt (140 Experimente). $WP+FN = 60\%$; $WN + FP = 40\%$. Der optimale Grenzwert wurde auf 283382Ω gesetzt. Für diesen Grenzwert ist die Gesamtzahl der Falschalarme am geringsten. 139

Abbildung 86: PCA Plots für alle untersuchten Materialien. In Grün sind die inerten und in rot – die explosionsfähigen Stoffe dargestellt. Links ist die 3-D Ansicht abgebildet, während rechts die Projektionen aller Datenpunkte auf PC1/PC2, PC1/PC3 und PC2/PC3 Ebenen dargestellt sind. 140

Abbildung 87: PCA Plots für hoch energetische Substanzen und Treibstoffe (Klasse 1). Links ist die 3-D Ansicht abgebildet, während rechts die Projektionen aller Datenpunkte auf PC1/PC2, PC1/PC3 und PC2/PC3 Ebenen dargestellt sind. Datenpunkte der einzelnen Substanzen sind in jeweils gleicher Farbe gezeigt. 141

Abbildung 88: Detektionsraten für alle mit Prototyp Version 1 untersuchten Stoffe. 142

Abbildung 89: Typischer Signalverlauf des Drucksensors beim Vermessen von PETN. Die Reaktionskammer ist gut abgedichtet. Der in Folge der Umsetzung aufgebaute Druck wird erst mit der Zeit wieder abgebaut (rotes Bereich). Geringer Druckanstieg kann bereits vor der eintretenden Reaktion beobachtet werden (gelber Bereich). 143

Abbildung 90: Typische Signalverläufe des Drucksensors beim Vermessen von PETN (a), Zucker (b) und während einer Leermessung (c). Als rote Linien sind Grenzwerte eingezeichnet, die mit dem für Prototyp Version 1 entwickelten

Algorithmus bestimmt wurden. In allen Fällen sind Werte vorhanden, die oberhalb des Grenzwerts liegen. 144

Abbildung 91: Typische Druckänderungsraten für PETN, Zucker und für eine Leermessung. Nur für PETN können vom Rauschen unterscheidbare Werte festgestellt werden. 145

Abbildung 92: Prozentuale Anteile der falsch negativen (FN), falsch positiven (FP), wahr positiven (WP) und wahr negativen (WN) Aussagen für unterschiedliche Werte des Klassifikators. Rote Fläche entspricht den FN Aussagen, gelbe – den FP Aussagen, hell grüne – den WN Aussagen und die dunkel grüne – den WP Aussagen. $WP+FN = 57,9\%$; $WN+FP = 42,1\%$. Der optimale Grenzwert wurde auf 0,01 V/ms gesetzt (kleinste Gesamtzahl der Falschaussagen). 146

Abbildung 93: Typischer Sensorantwortverlauf des MOX Sensors UST7333 bei Untersuchung eines festen explosionsfähigen Materials (in diesem Fall PETN). Einzelne Schritte des Versuchs sind nummeriert und farbig markiert. 148

Abbildung 94: Typischer Sensorantwortverlauf des MOX Sensors UST7333 bei Untersuchung eines flüssigen explosionsfähigen Materials (in diesem Fall EGDN). Einzelne Schritte des Versuchs sind nummeriert und farbig markiert. 148

Abbildung 95: Prozentuale Anteile der falsch negativen (FN), falsch positiven (FP), wahr positiven (WP) und wahr negativen (WN) Aussagen für unterschiedliche Werte des Klassifikators. Rote Fläche entspricht den FN Aussagen, gelbe – den FP Aussagen, hell grüne – den WN Aussagen und die dunkel grüne – den WP Aussagen. $WP+FN = 14,9\%$; $WN+FP = 85,1\%$. Der bevorzugte Grenzwert liegt bei 47200 Ω (die Option keine falsch negativen Aussagen zu haben ist im Hinblick auf die Detektion der explosionsfähigen Stoffe besser als falsch positive auszuschließen). 150

Abbildung 96: Detektionsraten für alle mit Prototyp Version 2 untersuchten Stoffe. 151

Abbildung 97: Korrelation zwischen extrahierten Merkmalen und ersten drei Hauptkomponenten. Die Merkmale in gleicher Farbe tragen zu den Hauptkomponenten auf vergleichbare Weise bei. 153

Abbildung 98: PCA Plots für untersuchte explosionsfähige Substanzen. Links ist die 3-D Ansicht abgebildet, während rechts die Projektionen aller Datenpunkte auf PC1/PC2, PC1/PC3 und PC2/PC3 Ebenen dargestellt sind. Datenpunkte für Substanzen des ähnlichen chemischen Aufbaus sind in jeweils gleicher Farbe dargestellt (rot für nitro- und nitroaromatische Verbindungen; blau für RDX als Vertreter der Nitramine, cyan für Nitratester und schwarz für peroxidische Verbindungen). Innerhalb dieser Untermengen erfolgt die Differenzierung zwischen Substanzen nach Form der Datenpunkte. 154

Abbildung 99: Schematische Darstellung einer Matte aus Nanodrähten. Es bilden sich „Bahne“ aus, auf denen sich Ladungsträger besser bewegen können. 156

- Abbildung 100:** Beispiele für Merkmale, die eine Differenzierung erlauben (rechts) und mit Hilfe deren keine Differenzierung möglich ist (links). 159
- Abbildung 101:** PCA Plot für PCA 3. Links ist die 3-D Ansicht abgebildet, während rechts die Projektionen aller Datenpunkte auf PC1/PC2, PC1/PC3 und PC2/PC3 Ebenen dargestellt sind. Datenpunkte der einzelnen Substanzen sind in jeweils gleicher Farbe gezeigt. Projektionen zusammenhängender Datenwolken sind farbig umrandet und nummeriert. 162
- Abbildung 102:** PCA Plot für PCA 4. Links ist die 3-D Ansicht abgebildet, während rechts die Projektionen aller Datenpunkte auf PC1/PC2, PC1/PC3 und PC2/PC3 Ebenen dargestellt sind. Datenpunkte der einzelnen Substanzen sind in jeweils gleicher Farbe gezeigt. Projektionen zusammenhängender Datenwolken sind farbig umrandet und nummeriert. 163
- Abbildung 103:** PCA Plots für PCAs 5 (a, b) und 6 (c, d). Links ist die 3-D Ansichten abgebildet, während rechts die Projektionen aller Datenpunkte auf PC1/PC2, PC1/PC3 und PC2/PC3 Ebenen dargestellt sind. Datenpunkte der einzelnen Substanzen sind in jeweils gleicher Farbe gezeigt. Projektionen zusammenhängender Datenwolken sind farbig umrandet und nummeriert. 164
- Abbildung 104:** Sensorantwortverläufe des MOX Sensors A-1 bei allen untersuchten Betriebstemperaturen (a) und vergrößerte Darstellung der Sensorverläufe für tiefe Temperaturen (RT bis 100°C) (b). 166
- Abbildung 105:** Sensorantwortverläufe des MOX Sensors K-6 bei allen untersuchten Betriebstemperaturen (a) und vergrößerte Darstellung der Sensorverläufe für tiefe Temperaturen (RT bis 100°C) (b). 167
- Abbildung 106:** Sensorantwortverläufe für alle untersuchten MOX Gassensoren bei Raumtemperatur. Pro Sensor sind jeweils 3 Läufe abgebildet. 168
- Abbildung 107:** Vergleich der Sensorantwortverläufe bei Raumtemperatur für MOX Sensoren A-1, K-6 und AS-MLN. Gegenüberstellung wurde anhand von 5 Merkmalen durchgeführt: Sensitivität, f_{\max} , f_{\min} , Abw.BL, Abw.Max. In der Tabelle ist pro Merkmal das besterzielte Ergebnis in Grün und das zweitbeste – in Gelb hervorgehoben. 169

7.2 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Klassifizierung der Sensoren anhand des Funktionsprinzips	5
Tabelle 2: Tabellarische Zusammenfassung der Verteilung von WP, WN, FP und FN als Funktion des Grenzwertes	32
Tabelle 3: Herstellungsparameter für Sensoren 1-5	41
Tabelle 4: Temperaturprogramm 1 – angewendet zum Herstellen von Sensor 3	41
Tabelle 5: Herstellungsparameter für Sensoren K-1 bis K-15	43
Tabelle 6: Temperaturprogramm 1 – eine Probe wird auf unterschiedliche Endtemperaturen gebracht	47
Tabelle 7: Temperaturprogramm 2 – Proben werden jeweils 10 Mal auf die gleiche Endtemperatur gebracht	48
Tabelle 8: Temperaturprogramm 3 – das Material des jeweiligen Sensors wird 10 Mal auf 450°C erhitzt	48
Tabelle 9: Übersicht der untersuchten Sensoren und deren Herstellungsparameter	49
Tabelle 10: Gesamtablauf der Temperaturreihe. Regenerationsschritte sind in Weiß, Messschritte in Grün und Spülschritte in Gelb markiert	54
Tabelle 11: Gesamtablauf der Konzentrationsreihe bei Sensortemperatur von 250°C. Regenerationsschritte sind in Weiß, Messschritte in Grün und Spülschritte in Gelb markiert	55
Tabelle 12: Liste der eingesetzten MOX Gassensoren	58
Tabelle 13: Gesamtablauf einer mit dem Prototypen Version 1 durchgeführten Versuchsreihe	59
Tabelle 14: Auflistung der eingesetzten Sensoren	62
Tabelle 15: Gesamtablauf einer mit dem Prototypen Version 2 durchgeführten Versuchsreihe	64
Tabelle 16: Auflistung der in 3 Versuchsreihen vermessenen Analyte. Explosionsfähige Substanzen sind in Rot hervorgehoben	66
Tabelle 17: eingesetzte industriell gefertigte MOX Sensoren	67

Tabelle 18: Gesamtablauf einer mit dem Prototypen Version 3 durchgeführten Versuchsreihe.....	68
Tabelle 19: Zusammenfassung der untersuchten Betriebstemperaturen und den zugehörigen einzustellenden Heizspannungen	69
Tabelle 20: Gesamtauflistung aller im Laufe der Arbeit untersuchten Substanzen ..	70
Tabelle 21: Beispiel für eine zum Durchführen einer PCA geeignete Eintragung der Merkmale.....	72
Tabelle 22: Beispiel für eine zum Erstellen einer ROC-Kurve geeignete Eintragung der Merkmale.....	72
Tabelle 23: Vergleich der der Sensitivitätswerte für alle Sensorgruppen und UST7330	108
Tabelle 24: Zusammenfassung der extrahierten Merkmale und der berechneten Eignungswerte. Der optimale Eignungswert ist grün markiert, der zweitbeste – gelb. Werte beziehen sich auf das Angebot von 10 ppm NO ₂	118
Tabelle 25: Zusammenfassung der extrahierten Merkmale und der berechneten Eignungswerte. Der optimale Eignungswert ist grün markiert, der zweitbeste – gelb. Werte beziehen sich auf das Angebot von 10 ppm CO	119
Tabelle 26: Anteile an adsorbiertem und im SnO ₂ enthaltenem Sauerstoff für alle untersuchten Sensoren.....	124
Tabelle 27: REM Aufnahmen der untersuchten Sensoren (100-fache und 500-fache Vergrößerungen)	128
Tabelle 28: EDX Spektren der untersuchten Sensoren	130
Tabelle 29: Zusammenfassung der Falschalarme (FP und FN Aussagen) für alle eingesetzte MOX Gassensoren. Gesamtanzahl der Versuche: 140.....	138
Tabelle 30: berechnete optimale Grenzwerte und damit verbundene Mengen an Aussagen jeder Art (WP, WN, FP, FN).....	147
Tabelle 31: berechnete optimale Grenzwerte für alle eingesetzte MOX Gassensoren. Anzahl der Aussagen jedes Typs (WN, WP, FN, FP) sowie die Gesamtzahl der Falschaussagen (FP+FN) sind aufgelistet. Die Optionen, die aufgrund der hohen Anzahl an Fehlaussagen nicht zu gebrauchen sind, sind rot markiert. Diejenigen	

Optionen, die eingesetzt werden können sind in Gelb und die optimale Option – in Grün hervorgehoben 149

Tabelle 32: Versuchsreihen zur Simulation des Einsatzes unter realen Bedingungen. Explosionsfähige Stoffe sind in Rot gelistet. Die Substanzen, die zur richtigen Klasse zugewiesen wurden (wahre Aussagen) sind grün hervorgehoben 151

Tabelle 33: Auflistung der untersuchten Substanzen und deren Zugehörigkeiten zu Klassen explosionsfähiger Verbindungen..... 157

Tabelle 34: ausgewählte Merkmale, die zur Differenzierung zwischen explosionsfähigen und inerten Substanzen beitragen können..... 160

7.3 Erklärung

Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit – einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen –, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; dass diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; dass sie – abgesehen von unten angegebenen Teilpublikationen – noch nicht veröffentlicht worden ist, sowie, dass ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluss des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde. Die Bestimmungen der Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Prof. Dr. Sanjay Mathur und Prof. Dr. Gerhard Holl betreut worden.

Teilpublikationen:

- a. Detection of explosives – Studies on thermal decomposition patterns of energetic materials by means of chemical and physical sensors (*Sens. Actuators B* 246 (2017) 278-285)
- b. Bulk detection of explosives and the development of customized metal oxide semiconductor gas sensors for identification of energetic materials (*Sens. Actuators B* 258 (2018) 1252-1266)

Kostyantyn Konstantynovskii

Köln, 26.01.2018

7.4 Lebenslauf

PERSÖNLICHE ANGABEN

Name Kostyantyn Konstantynovski
Geburtsdatum: 06. April 1985 in Kiew, Ukraine
Nationalität: ukrainisch
E-mail: konstantynovski@gmail.com

AUSBILDUNG

seit 08/2011	<u>Promotionsstudium in Chemie</u> Universität zu Köln Gebiet: Detektion von explosionsfähigen Stoffen
03/2011	<u>Diplomchemiker</u> Universität zu Köln Titel der Diplomarbeit: „Plasma gestützte chemische Gasphasenabscheidung von silberhaltigen Schichten“
10/2004 bis 03/2011	<u>Diplomstudium in Chemie</u> Universität zu Köln Spezialisierung: anorganische Chemie
06/2004	<u>Abitur</u> Genoveva-Gymnasium, Köln

PUBLIKATIONEN

10/2017	“Bulk detection of explosives and the development of customized metal oxide semiconductor gas sensors for identification of energetic materials” <i>(Sens. Actuators B 258 (2018) 1252-1266)</i>
05/2017	“Qualitatives Analysensystem für energetische Materialien” <i>(eingereichtes Patent WO 2017/076907 A1)</i>

- 02/2017** “Detection of explosives – Studies on thermal decomposition patterns of energetic materials by means of chemical and physical sensors”
(erschienen in Sens. Actuators B 246 (2017) 278-285)
- 02/2015** „Entwicklung eines Detektors zur schnellen Beurteilung der Explosionsgefährlichkeit unbekannter Substanzen“
(Vortrag im Rahmen des Counter-IED Workshops)
- 10/2013** “Detection and Classification of Explosives Using a Combination of Physical and Chemical Sensors”
(Posterbeitrag im Rahmen von ISADE-Konferenz)